PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 4. 15. Februar 1922. Redaktionsschluß für No. 6 am 24. Februar 1922. 23. Jahrgang.

INHALT:

Zum Gedächtnis von R. H. Weber † von A. Kalähne. S. 81.

Originalmitteilungen:

A. March, Die Abhängigkeit der Röntgen-Bremsstrahlung von der Emissionsrichtung. S. 84.

H. Falkenhagen, Kohäsion und Zustandsgleichung bei Dipolgasen. S. 87.

K. F. Herzfeld, Bericht über die Anwendung der Statistik auf chemische Gleichgewichte. (Fortsetzung.) S. 95.

L. C. Glaser, Über die Gravitationsverschiebung der Fraunhoferschen Linien. S. 100.

L. Grebe, Über die Gravitationsverschiebung der Fraunhoferschen Linien. S. 102.

W. Geyger, Ein neues Verfahren zur punktweisen Aufnahme von Wechselstromkurven. S. 102.

Besprechungen:

W. Zimm, Über die Strömungsvorgänge im freien Luftstrahl. S. 104.

Tagesereignisse. S. 104.

Personalien. S. 104.

Zum Gedächtnis von Rudolf H. Weber.

Am 3. August des vorigen Jahres*) starb in Rostock der ordentliche Honorarprofessor der Physik an der dortigen Universität Dr. Rudolf Heinrich Weber infolge eines schweren Influenzaanfalles. Die Wiederkehr des Jahrestages mahnt daran, den bisher versäumten Nachruf in dieser Zeitschrift, in der er einen großen Teil seiner Arbeiten veröffentlicht hat, nachzuholen, der letzte Freundesdienst, den ich dem Heimgegangenen erweisen kann.

Der Krieg, der über unser Vaterland so ungeheures Unglück gebracht hat, ist schuld am vorzeitigen Tode so manches Fachgenossen, und mittelbar war er es auch hier. Die außerordentlichen körperlichen und seelischen Anforderungen, die diese und die nachfolgende Zeit des staatlichen Zusammenbruches an jeden stellte, der sein Vaterland liebte und ihm diente, hatten seine körperliche Widerstandskraft so geschwächt, daß er der schweren Influenzainfektion, die ihn unglücklicherweise befiel, nicht gewachsen war und ihr erlag. Wer den früher so kräftigen Mann gekannt hat, wird gleich mir von der Todesnachricht aufs tiefste erschüttert worden sein. Im Gedächtnis der meisten seiner Freunde wird er noch in der alten Gestalt, in der Vollkraft der früheren Jahre sich erhalten haben und weiterleben.

Der Lebensgang unseres Freundes hat sich fast ausschließlich auf dem akademischen Gebiete bewegt. Am 16. August 1874 in Zürich geboren, wo sein Vater, der Mathematiker Heinrich Weber Professor am eidgenössischen Polytechnikum war, hat er von Anfang an den akademischen Kreisen angehört. Als Kind lernte er die Stätten der Wirksamkeit seines Vaters kennen: Königsberg, Charlottenburg, Marburg, Göttingen und später noch Straßburg, dessen vom Deutschen Reich gegründete Universität den Mathematiker Weber zu ihren Zierden zählte. In Göttingen bestand er Ostern 1894 die Reifeprüfung am Gymnasium und trat als Fahnenjunker in das Straßburger Pionierbataillon Nr. 15 ein, um die Offizierslaufbahn einzuschlagen. Ein Unfall vereitelte diese Absicht. Bei einer Sprengübung flog ihm ein Stein an den Kopf und verursachte eine unangenehme Verwundung, die schwer

*) Der im Juli 1921 geschriebene Nachruf ging bei der Einsendung an die Schriftleitung der Phys. Zeitschrift verloren und erscheint deshalb sehr verspätet.

heilte und ein nervöses Leiden zur Folge hatte, das ihn dauernd militäruntauglich machte. Eine große Liebe zum Militär ist ihm jedoch zeitlebens geblieben.

Da der ursprünglich gewählte Lebensberuf ihm somit verschlossen war, wandte er sich dem Studium der Physik in Straßburg zu, wo er 1899 zum Dr. phil. nat. promoviert wurde mit einer Arbeit: Über die Anwendung der Dämpfung durch Induktionsströme zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Legierungen. Nach weiterem Studium in Göttingen und Straßburg insbesondere unter Nernst und Braun legte er hier noch die Oberlehrerprüfung ab, ging dann aber sofort als Assistent an das physikalische Institut der Universität nach Heidelberg zu G. Quincke und blieb von nun an mit einer ganz kurzen Unterbrechung im akademischen Beruf. Im Jahre 1902 habilitierte er sich in Heidelberg als Privatdozent der Physik. Die Habilitationsarbeit, betitelt: „Elektromagnetische Schwingungen in Metallröhren" behandelt theoretisch und experimentell die elektrischen Eigenschwingungen von Metallröhren, in deren Innenraum die Erregung stattfindet, auf Grund der Maxwellschen Theorie. Sowohl die Doktordissertation, als auch in erhöhtem Maße die Habilitationsarbeit zeigen die glückliche Vereinigung mathematischer, vom Vater ererbter Begabung mit hervorragendem experimentellem Geschick, zwei Dinge, die Webers sämtliche Arbeiten auszeichnen. Auch wo es sich nur um theoretische Fragen handelt, sind sie immer mit Rücksicht auf praktisch-experimentelle Bedürfnisse behandelt.

Im Sommer 1907 wurde Weber als außerordentlicher Professor für theoretische Physik nach Rostock berufen und vertrat gleich im folgenden Wintersemester den nach Kiel wegberufenen dortigen Ordinarius Dieterici. Mit dem neuen Ordinarius Heydweiller, der Ostern 1908 nach Rostock kam, stellte sich sehr schnell ein ausgezeichnetes Verhältnis her, wodurch Unterricht und wissenschaftliche Arbeit im Rostocker physikalischen Institut die beste Förderung erfuhren, ein schönes Zeugnis für Wesensart und Charakter beider Männer. Trotz starker Inanspruchnahme durch die Vorlesungen und Übungen, sowie einen Teil der Prüfungen und längere Zeit noch durch die mit dem Neubau des Instituts verbundenen Nebenarbeiten fand er doch noch die Zeit zu eigener wissenschaftlicher Tätigkeit. Eine Reihe von Veröffentlichungen stammen aus dieser Zeit. Sie gehören verschiedenen Arbeitsgebieten an, auf denen er zum Teil schon in Heidelberg tätig gewesen war. Durch Quinckes Einfluß war er zur Beschäftigung mit Problemen der Kapillarität gelangt; die Maxwellsche Theorie des elektromagnetischen Feldes, die er mehrfach, u. a. in der Habilitationsarbeit, rechnerisch verwertet hat, führte ihn zu Spekulationen über eine einfache physikalische Begründung dieser Theorie auf Grund der Kraftlinienwanderung. Die von ihm herrührende Neubearbeitung und 1910 erfolgte Herausgabe eines Teiles des 3. Bandes der Enzyklopädie der Elementarmathematik von H. Weber und J. Wellstein (mathematische Physik) brachte als Nebenfrucht eine Arbeit über symmetrische und asymmetrische Tensoren. Gemeinsam mit dem zurzeit als Professor der Physik in La Plata in Argentinien tätigen ehemaligen Heidelberger Institutskollegen und Freunde Richard Gans wurde das dem Pascalschen Repertorium der Mathematik nachgebildete „Repertorium der Physik" begonnen, der erste Band unmittelbar vor dem Kriege, der zweite Band unter großen Schwierigkeiten während des Krieges beendet und veröffentlicht. Daneben lief die Veröffentlichung kleinerer Aufsätze aus verschiedenen Gebieten, die zum Teil aus Vorträgen hervorgegangen sind.

Die eigentlich wissenschaftliche Tätigkeit Webers wandte sich in den letzten Jahren

aber immer mehr den magnetischen Untersuchungen zu. Hier hat er mit seinen Schülern besonders über die magnetischen Eigenschaften von Legierungen gearbeitet und eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht. Die Entdeckung der als Metamagnetismus bezeichneten Eigenschaft gewisser eisenhaltiger Legierungen durch seinen Schüler K. Overbeck im Jahre 1914 war eins der Hauptergebnisse dieser Arbeiten, bei denen er dauernd in engster Fühlung mit Richard Gans stand. Der Tod hat seiner weiteren Forschung hier ein Ende gesetzt.

Haben seine Fachgenossen den gewissenhaften, kenntnis- und ideenreichen Kollegen, seine Schüler den immer hilfsbereiten, anregenden Lehrer verloren, so betrauern seine Freunde noch mehr, sie trauern um den Verlust des Menschen in ihm, eines Menschen von so glücklicher Geistes- und Gemütsanlage, wie sie selten zu finden ist. Ein durch nichts zu unterdrückender Humor war der Grundzug seines Wesens. Er hielt ihn aufrecht auch in widrigen Lagen, gab ihm Kraft zum Durchhalten und wirkte wie ein Verjüngungsbad auf seine Umgebung. Wer ihn näher gekannt hat, wird dies bestätigen, ganz besonders alle, die wie ich mit ihm in der glücklichen Heidelberger Zeit zusammen waren, wo er ungewollt und ungekünstelt durch die Zauberkraft dieser ihm von der gütigen Natur verliehenen Gabe zum Mittelpunkt unserer kleinen aus Dozenten und Assistenten bestehenden Tischgesellschaft wurde. Er war eine Frohnatur, nicht im Sinne der Leichtlebigkeit, sondern im besten Sinne einer fröhlichen und freien Auffassung und Gestaltung des Lebens. Seine Schicksale haben es ihm nicht immer leicht gemacht, sich diese Auffassung zu bewahren. Daß die Ungunst der Verhältnisse es ihm versagte, ein Ordinariat zu erhalten, ist ihm wie allen in ähnlicher Lage Befindlichen gewiß nicht leicht geworden. Ein Ersatz war die Ernennung zum ordentlichen Honorarprofessor und ein gewisser Ausgleich wurde durch das ausgezeichnete Verhältnis geschaffen, das dauernd zu den Kollegen bestand. Ein glückliches Familienleben, das ihm die 1907 mit der Tochter des Marburger Mineralogen Professor Bauer geschlossene Ehe brachte, tat das Übrige dazu.

Und ohne das Unglück des mit unzureichenden Mitteln geführten Verzweiflungskampfes unseres deutschen Vaterlandes gegen rücksichtslose Feinde wäre sein Leben voraussichtlich in der friedlichen Arbeit der Wissenschaft ruhig dahingegangen. War es aber denkbar, daß ein so idealgesinnter Mann in der Not abseits stehen würde? Gewiß nicht. Obwohl seines nervösen Leidens wegen seinerzeit für dauernd untauglich erklärt, meldete er sich 1915 freiwillig zum Heeresdienst und wurde nach mancherlei Schwierigkeiten angenommen. Als Funker, Führer einer Richtempfangsstation, konnte er ins Feld hinausgehen, wo er im weiteren Verlauf des Krieges zum Offizier befördert wurde und auf schwierigen Posten des Nachrichtendienstes im Osten tätig war, bis ihn Überanstrengung aus dem Felde heimzwang und mit dem körperlichen und nervösen Zusammenbruch den Boden bereitete, auf dem die Saat des Todes heranreifen konnte. Sein Andenken wird in seinen wissenschaftlichen Werken und im Gedächtnis der Freunde und Bekannten weiterleben.

Danzig, im Juli 1921.

Alfred Kalähne.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Abhängigkeit der Röntgen-Bremsstrahlung von der Emissionsrichtung.

Von A. March.

Die in einer früheren Arbeit vom Verfasser entwickelte Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums[1]) ergab unter anderem, daß der als Wien-Dopplereffekt bezeichnete Einfluß der Emissionsrichtung auf die mittlere Härte der Strahlung den wahren Grund im Satz von der Erhaltung des Impulses hat. Die a. a. O. gegebene Fig. 4 stellte die aus der Theorie berechnete Art und Größe dieses Einflusses für eine Strahlung von $\lambda_0 = 0{,}5$ Å. dar. Von den zu den Emissionsrichtungen $\Theta = 0°$, $90°$ und $180°$ gehörigen Strahlungen (Θ = Winkel zwischen Kathoden- und Röntgenstrahl) entspricht der Richtung $\Theta = 0°$ das kurzwelligste, der Richtung $\Theta = 180°$ das langwelligste Intensitätsmaximum. Zugleich geht aus der Figur hervor, daß die Intensität der rückläufigen Strahlung in allen Wellenlängen kleiner ist als in der Richtung $\Theta = 90°$, die der letzteren wieder in allen Wellenlängen kleiner als in der Richtung des Kathodenstrahls $\Theta = 0°$. Dieses Ergebnis entspricht, was den Vergleich der rückläufigen mit der transversalen Strahlung betrifft, durchaus, wie bereits gezeigt wurde, den Beobachtungen von Wagner[2]), sowie älteren, an einer nicht spektral zerlegten Strahlung vorgenommenen Messungen von Friedrich[3]). Was dagegen die Strahlung der Richtung $\Theta = 0$ anbelangt, so scheinen die tatsächlichen Verhältnisse keineswegs so zu liegen, wie es der Fig. 4 entsprechen würde. Wagner hat die Strahlung in dieser Richtung noch nicht untersucht, aus den Messungen von Friedrich geht aber unzweifelhaft hervor, daß zu $\Theta = 0°$ eine Strahlung gehört, deren Intensität kleiner ist als in der Richtung $\Theta = 90°$. Nach Friedrich steigt die Intensität der Strahlung von $\Theta = 90°$ an zunächst bis zu einem Maximum, das bei der untersuchten Strahlung etwa bei $\Theta = 80°$ erreicht wurde, um von dort an unterhalb des Wertes für $\Theta = 90°$ zu sinken. Die Richtung $\Theta = 0°$ wurde in der Weise beobachtet, daß die Kathodenstrahlen auf ein dünnes, mit zerstäubtem Pt überzogenes Al-Fenster fielen und die Schwärzung eines hinter dem Fenster angebrachten photographischen Films untersucht wurde. Die Schwärzung wies für $\Theta = 0°$ ein ausgesprochenes Minimum auf, ein Befund, der in offenbarem Widerspruch mit der entwickelten Theorie steht, nach der die Intensität für $\Theta = 0°$ ein Maximum erreichen würde.

Außerdem scheint auch der aus Fig. 4 gemäß der Gleichung (23) hervorgehende gleichmäßige Anstieg der Härte von $\Theta = 180°$ bis $\Theta = 0°$ in Wirklichkeit nicht zuzutreffen. Stark[1]) stellte fest, daß die mittlere Absorption der Strahlung (es wurde der Absorptionsindex cm^{-1} in Al gemessen) zwar von $\Theta = 180°$ bis $\Theta = 90°$ beträchtlich abnimmt, von $\Theta = 90°$ an aber sich nur mehr unwesentlich ändert, während aus der Theorie sich ein gleichmäßiger Abfall von $180°$ bis $0°$ ergeben hat. Die Messungen von Stark sind in Fig. 1 dargestellt.

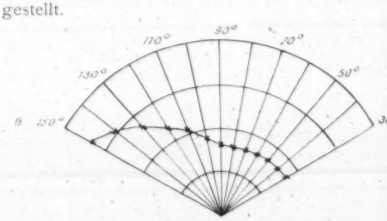


Fig. 1.

Es ergab sich so die Notwendigkeit, die Theorie auf ihre Grundlagen und die Art der angestellten Rechnungen zu revidieren, wobei sich zeigte, daß an den aufgedeckten Widersprüchen mit der Erfahrung lediglich eine unzulässige Näherung in der Benützung des Ausdruckes (17) Schuld trägt. Es wurde bei der Integration dieses Ausdruckes

$$e^{\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} = 1 + \sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta$$

gesetzt, was offenbar nur für Θ nahe gleich $90°$ zulässig ist. Im folgenden soll nun dieser Fehler vermieden und eine strenge Berechnung der Strahlungsintensität durchgeführt werden, wobei sich, allerdings unter Verlust der früheren Einfachheit der Formeln, völlige Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben wird.

Wir gehen aus von Gleichung (17); diese Gleichung bezieht sich auf die Strahlung derjenigen Z Elektronen der Antikathode, die von den auftreffenden Kathodenstrahlteilchen eine Bewegung mit einer Energie zwischen $E = h\nu$ und $E + dE = h(\nu + d\nu)$ und einer Richtung

1) A. March, diese Zeitschr. **22**, 429, 1921.
2) E. Wagner, diese Zeitschr. **21**, 621, 1920.
3) W. Friedrich, Ann. d. Phys. (4) **39**, 377, 1912.

1) J. Stark, diese Zeitschr **10**, 902, 1909.

zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$, φ und $\varphi + d\varphi$ übernommen haben. Die Strahlung, die von diesen Z Elektronen unter dem Winkel ϑ gegen die Richtung Θ, φ im Intervall von ν bis $\nu + d\nu$ durch die Flächeneinheit der Einheitskugel emittiert wird, beträgt

$$\text{const } i \frac{N^{\eta_2}}{\nu_0^{\eta_2}} e^{-3\frac{N\nu}{\nu_0}} e^{3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \nu^{\eta_2+\varkappa_1} \sin\Theta\, d\Theta\, d\varphi\, d\nu \sin^2\vartheta \left(1 + \frac{5}{2}\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}}\cos\vartheta\right). \quad (1)$$

Wir berechnen daraus die gesamte Strahlung $\mathfrak{E}_{\Theta_0} d\nu$ des Intervalles von ν bis $\nu + d\nu$, die unter dem Winkel Θ_0 gegen die Kathodenstrahlrichtung durch die Flächeneinheit der Einheitskugel ausgesandt wird. Dazu haben wir

$$\cos\vartheta = \cos\Theta\cos\Theta_0 + \sin\Theta\sin\Theta_0\cos\varphi$$

zu setzen und den Ausdruck (1) über φ von 0 bis 2π, über Θ von 0 bis π zu integrieren. Es ist also

$$\mathfrak{E}_{\Theta_0} d\nu = \text{const } i \frac{N^{\eta_2}}{\nu^{\eta_2}} e^{-3\frac{N\nu}{\nu_0}} \nu^{\varkappa_1+\eta_2} d\nu \int e^{3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \sin\Theta\, d\Theta\, (1 - \cos^2\vartheta) \left(1 + \frac{5}{2}\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}}\cos\vartheta\right) d\varphi.$$

Das Integral gibt nach Einsetzen für ϑ und Einführen der Abkürzung $\varkappa_1$ für $\frac{5}{2}\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}}$:

$$\int e^{3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \sin\Theta\, d\Theta\, d\varphi$$

$$(1 - \cos^2\Theta\cos^2\Theta_0 - \sin^2\Theta\sin^2\Theta_0\cos^2\varphi - 2\cos\Theta\cos\Theta_0\sin\Theta\sin\Theta_0\cos\varphi)$$

$$(1 + \varkappa_1\cos\Theta\cos\Theta_0 + \varkappa_1\sin\Theta\sin\Theta_0\cos\varphi).$$

Multiplizieren wir aus und lassen diejenigen Glieder fort, die zum Integral keinen Beitrag liefern, so erhalten wir

$$\int e^{3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \sin\Theta\, d\Theta\, d\varphi\, (1 + \varkappa_1\cos\Theta\cos\Theta_0 - \cos^2\Theta\cos^2\Theta_0 - \varkappa_1\cos^3\Theta\cos^3\Theta_0 - \sin^2\Theta\sin^2\Theta_0\cos^2\varphi - 3\varkappa_1\cos\Theta\cos\Theta_0\sin^2\Theta\sin^2\Theta_0\cos^2\varphi) = J_1 + \varkappa_1\cos\Theta_0 \cdot J_2 - \cos^2\Theta_0 \cdot J_3 - \varkappa_1\cos^3\Theta_0 \cdot J_4 - \sin^2\Theta_0 \cdot J_5 - 3\varkappa_1\cos\Theta_0 \sin^2\Theta_0 \cdot J_6.$$

Die Integrale J lassen sich sämtlich durch partielle Ausführung zurückführen auf das Integral

$$J_1 = \int e^{3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}\cos\Theta} \sin\Theta\, d\Theta\, d\varphi;$$

der Wert desselben ist, wenn wir zur Abkürzung

$$3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} = \varkappa$$

setzen

$$J_1 = \frac{1}{\varkappa}(e^{\varkappa} - e^{-\varkappa})\, 2\pi,$$

oder einfach $\frac{2\pi}{\varkappa} e^{\varkappa}$, da wir $e^{-\varkappa}$ gegen $e^{\varkappa}$ vernachlässigen können. Die Ausführung der übrigen Integrale ergibt, immer unter Vernachlässigung von $e^{-\varkappa}$:

$$J_2 = J_1\left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right) = J_1 \cdot c_2,$$

$$c_2 = 1 - \frac{1}{\varkappa},$$

$$J_3 = J_1\left(1 - \frac{2}{\varkappa} + \frac{2}{\varkappa^2}\right) = J_1 c_3;$$

$$c_3 = 1 - \frac{2}{\varkappa} c_2,$$

$$J_4 = J_1\left(1 - \frac{3}{\varkappa} + \frac{6}{\varkappa^2} - \frac{6}{\varkappa^3}\right) = J_1 c_4;$$

$$c_4 = 1 - \frac{3}{\varkappa} c_3,$$

$$J_5 = J_1 \tfrac{1}{2}\left(\frac{2}{\varkappa} - \frac{2}{\varkappa^2}\right) = J_1 c_5;$$

$$c_5 = \tfrac{1}{2}(1 - c_3),$$

$$J_6 = J_1 \tfrac{1}{2}\left(\frac{2}{\varkappa} - \frac{6}{\varkappa^2} + \frac{6}{\varkappa^3}\right) = J_1 c_6;$$

$$c_6 = \tfrac{1}{2}(c_2 - c_4).$$

Somit erhalten wir für die Strahlungsintensität in der Richtung Θ_0:

$$\mathfrak{E}_{\Theta_0} d\nu = \text{const } i \frac{N^{\eta_2}}{\nu_0} e^{-3\frac{N\nu}{\nu_0} + 3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}} \nu^{\varkappa_1+1} d\nu \left(1 - c_3\cos^2\Theta_0 - c_5\sin^2\Theta_0 - \frac{5}{2}\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}}\cos\Theta_0 (c_4\cos^2\Theta_0 - c_2 + 3c_6\sin^2\Theta_0)\right). \quad (2)$$

Für das Verhältnis der Strahlungsintensität in der Richtung Θ_0 zu der in der Richtung 90^0 ergibt sich daraus:

$$\frac{\mathfrak{E}_{\Theta_0}}{\mathfrak{E}_{90}} = \frac{1 - c_3\cos^2\Theta - c_5\sin^2\Theta_0 - \frac{5}{2}\sqrt{\frac{2h\nu}{mc^2}}\cos\Theta_0 (c_4\cos^2\Theta_0 - c_2 + 3c_6\sin^2\Theta_0)}{1 - c_5}. \quad (3)$$

Der Wert dieses Quotienten hängt außer von der Emissionsrichtung Θ_0 noch von ν und dem Verhältnis $\frac{\nu}{\nu_0}$ ab; er gibt an, mit welcher Zahl man die Intensität der transversalen Strahlung zu multiplizieren hat, um die entsprechende Intensität für jede beliebige andere Richtung zu erhalten. Der Ausdruck (3) ermöglicht also bei Kenntnis der transversal gerichteten Strahlung die Berechnung der Strahlung für alle Emissionsrichtungen und bestimmt daher die Abhängigkeit der gesamten Intensität und der mittleren Härte der Strahlung vom Winkel Θ_0. In der folgenden Tabelle ist für eine Strahlung von $\lambda_0 = 0{,}5$ Å der Wert des Quotienten (3) für verschiedene Emissionswinkel und Wellenlängen

Θ	$\lambda = 0{,}6$ Å	$\lambda = 0{,}7$ Å	$\lambda = 0{,}8$ Å	$\lambda = 1{,}0$ Å
180°	0,39	0,43	0,46	0,49
150°	0,51	0,55	0,58	0,59
135°	0,64	0,66	0,67	0,69
120°	0,78	0,80	0,82	0,83
105°	0,92	0,92	0,94	0,96
75°	1,05	1,05	1,05	1,03
60°	1,04	1,01	1,00	0,96
45°	0,98	0,98	0,98	0,98
30°	0,90	0,90	0,90	0,88
0°	0,80	0,83	0,83	0,84

$\frac{\mathfrak{S}_\Theta}{\mathfrak{S}_{90}}$ für $\lambda_0 = 0{,}5$ Å.

berechnet; in Fig. 2 sind die Energieverteilungen

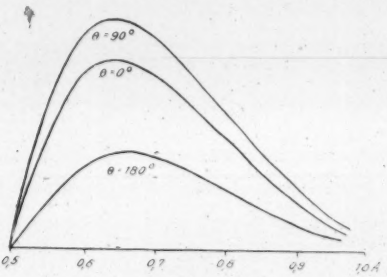


Fig. 2.

in den Richtungen 0°, 90° und 180° dargestellt, wobei für die Richtung $\Theta = 90°$ eine von Ulrey gemessene Strahlung zugrunde gelegt wurde. Man entnimmt der Tabelle, daß die gesamte Strahlungsintensität in der Nähe von etwa 75° ein Maximum erreicht, von wo aus ein Abfall sowohl nach der Seite der wachsenden wie abnehmenden Θ erfolgt. Die Strahlung für $\Theta = 0$ erweist sich als schwächer als für $\Theta = 90$, ist aber intensiver als in der Richtung $\Theta = 180$.

Berechnet man aus (2) bei festgehaltenem ν für $\mathfrak{S}_\Theta$ als Funktion von Θ die Lage der Extreme, so ergibt sich, außer den für alle ν gültigen Lösungen $\Theta = 0$ und $\Theta = 180$, die beide einem Minimum entsprechen, für die Lage des Maximums ein Winkel, dessen Betrag von ν abhängt. So liegt z. B. in dem von uns betrachteten Fall das Maximum für $\lambda = 0{,}6$ Å bei $\Theta = 72°$, für $\lambda = 1{,}0$ Å aber bei $\Theta = 77°$. Diese Verschiedenheit in der Lage des Maximums wird dadurch hervorgerufen, daß die relative Zusammensetzung der Strahlung, wie ja auch aus den Zahlen der Tabelle hervorgeht, mit der Emissionsrichtung Θ sich ändert. Die Änderung erfolgt von $\Theta = 90$ bis $\Theta = 180°$ in der Weise, daß die kurzwelligen Strahlen sich mehr als die langwelligen abschwächen, die Strahlung also im Gesamtcharakter immer weicher wird. Dagegen bleiben von $\Theta = 90$ bis $\Theta = 0$ zunächst die langwelligen Strahlen in der Intensitätszunahme hinter den kurzwelligen kurz, die Strahlung wird also härter. Die Härtezunahme ist aber, wie die Tabelle zeigt, nur gering und geht wieder zurück; für $\Theta = 45°$ ist die relative Zusammensetzung der Strahlung dieselbe wie für $\Theta = 90°$ und bleibt weiterhin nahe ungeändert. Erst unmittelbar vor $\Theta = 0$ wird die Strahlung merklich weicher. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert; während nach der Wien-Sommerfeldschen Theorie die Härte von 180° an bis 0° gleichmäßig zunehmen sollte, sieht die hier entwickelte Theorie eine wesentliche Zunahme der Härte nur im Bereich von $\Theta = 180°$ bis $\Theta = 90°$ voraus, während von 90° bis 0° die Härte nahe dieselbe bleibt. Dieses Ergebnis deckt sich völlig mit dem in Fig. 1 dargestellten Befund von Stark.

Die strenge Theorie ergibt auch für die Intensitätsverteilung der transversalen Strahlung einen anderen als den in der früheren Arbeit angegebenen Ausdruck. Wir erhalten statt der früheren Gleichung für $\mathfrak{S}_{90}$:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{S}_{90}\, d\lambda = \text{const}\, i\, N^{1/3}\, \lambda_0\, e^{-3\frac{N\lambda_0}{\lambda}+3}\sqrt{\frac{\lambda_0}{\lambda}} \\ \frac{1}{\lambda^{n+3}}(1-c_5).\end{aligned}\right| \quad (4)$$

Der Faktor $1 - c_5$ ist für einen großen Wertebereich von $\frac{\lambda_0}{\lambda}$ nahe konstant, so daß seine Veränderlichkeit vernachlässigt werden kann. Eine eingehende Diskussion des Ausdruckes (4) soll erst vorgenommen werden, wenn einmal ein genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt.

Innsbruck, Zentral-Röntgeninstitut, November 1921.

(Eingegangen 28. November 1921.)

Kohäsion und Zustandsgleichung bei Dipolgasen [1]).

Von H. Falkenhagen.

Einleitung.

Nachdem es P. Debye[2]) gelungen war, die universelle van der Waalssche Anziehung qualitativ im Sinne elektrischer Kräfte zwischen den Molekülen, die man sich als Systeme elektrischer Ladungen zu denken hat, bei Quadrupolgasen zu deuten, lag es nahe nun einmal daran zu gehen, auch für Dipolgase diese Anziehung quantitativ zu fassen. Es ist von vornherein klar, daß die den Debyeschen Rechnungen zugrunde liegenden Symmetrieverhältnisse nicht mehr im Falle der Dipolgase zutreffend sein können, da eben ein Dipol eine ausgezeichnete Richtung im Raume repräsentiert und es daher ganz wesentlich für die Anziehung zwischen den Dipolmolekülen darauf ankommen wird, wie die Dipolachsen gelagert sind. Außerdem kann man leicht infolge der Kenntnis der z. B. aus den ultraroten Absorptionsbanden[3]) bekannten Trägheitsmomente (z. B. für H_2O) und aus der Kenntnis der aus dem Gang der Dielektrizitätskonstanten der Dipolgase mit der Temperatur ersehen, daß die Kreiselrotationsenergie E_r eines Moleküls

$$E_r = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 \cdot J} + \frac{n'^2 \cdot h^2}{8\pi^2 \cdot J'} + \frac{n''^2 \cdot h^2}{8\pi^2 \cdot J''}$$

klein ist gegenüber der maximalen Differenz der potentiellen Energie $\Delta u'_{max.}$, d. h.

$$E_r < \Delta u'_{max.},$$

wo u' die potentielle Energie zweier Dipole aufeinander, h die Planncksche Wirkungskonstante, J, J', J'' die 3 mechanischen Hauptträgheitsmomente des Moleküls und n, n' und n'' die Quantenzahlen bedeuten. Rechnet man die Rotationsenergie mit den Werten

$$J = 0{,}9 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$
$$J' = 2{,}23 \cdot 10^{-40} \cdot \text{ „}$$
$$J'' = 3{,}20 \cdot 10^{-40} \text{ „}$$

und für die Quantenzahlen $n = n' = n'' = 1$ aus — die höheren Quantenzahlen werden relativ seltener auftreten — so findet man für

$$E_r \sim 9{,}5 \cdot 10^{-15} \text{ erg.},$$

während

$$\Delta u'_{max.} \sim 4{,}4 \cdot 10^{-13} \text{ erg. ist,}$$

also wesentlich größer ist als E_r.

So verstehen wir, weshalb man jetzt das Maxwell-Boltzmannsche Prinzip den Rechnungen zugrunde legen muß, um im Sinne der statistischen Mechanik eine Zustandsgleichung und damit ein Bild für die Kohäsion der Dipolgase zu gewinnen. Damit im Einklang steht auch die Tatsache, daß in diesem Falle die van der Waalssche Gleichung als Norm einer Zustandsgleichung versagen muß. Man hat letztere im Sinne von Kamerlingh-Onnes in der Form zu schreiben:

$$\frac{p v}{RT} = 1 + \frac{\mathfrak{B}}{v} + \frac{\mathfrak{C}}{v^2} + \ldots [1]). \qquad (1)$$

Darin bedeuten p den Druck, v das Molekularvolumen, T die absolute Temperatur des Gases, R die universelle Gaskonstante, $\mathfrak{B}$ den zweiten, $\mathfrak{C}$ den dritten ... Virialkoeffizienten. Ich möchte noch bemerken, daß diese Kamerlingh-Onnessche Darstellung der Zustandsgleichung theoretisch durch das Boltzmannsche Prinzip begründet ist.

Wir beschränken uns nun darauf, für den zweiten Virialkoeffizienten $\mathfrak{B}$ ein Gesetz abzuleiten, welches seine Temperaturabhängigkeit und damit die der Anziehung wiedergibt. Genau genommen müßte man noch die Moleküle zu dreien, vieren usw. zusammengruppieren und deren Wahrscheinlichkeiten in Betracht ziehen, um eine volle Beschreibung und Deutung der Zustandsgleichung zu erhalten. Prinzipiell liegt hinter dem Ansatz dieser Rechnungen nicht die geringste Schwierigkeit. Indessen, um schneller zum Ziele zu gelangen, bedenken wir, daß es bei nicht allzu großen Drucken nicht oft vorkommen wird, daß die Moleküle sich zu dreien ... zusammenfinden. Daher sind auch die von den anderen Koeffizienten herrührenden Beiträge in diesem Falle gering. Der Einfachheit halber sehen wir auch von einer genaueren Formulierung der abstoßenden Kräfte zwischen den Dipolmolekülen ab und betrachten sie als harte Kugeln vom Durchmesser d im Sinne der kinetischen Gastheorie. Man könnte natürlich leicht einen phänomenologischen Ansatz für das Kraftgesetz der abstoßenden Kräfte machen. Indessen müßten dann die höheren Glieder der Potentialentwicklung mit berücksichtigt werden wovon wir der Einfachheit halber absehen.

I. Ausführung der Rechnung.

§ 1. Allgemeiner Satz der Statistik.

Die Aufstellung der Zustandsgleichung erfolgt nun nach einem ganz allgemeinen Satz

1) H. Falkenhagen, Diss. Göttingen 1920. Auszug s. Jahrbuch der Philos. Fakultät in Göttingen II, S. 161, 1921.

2) P. Debye, diese Zeitschr. **21**, 178, 1920.

3) A. Eucken, zus. Bericht Jahrb. d. Rad. u. El. **16**, 36, 1920.

4) M. Jona, diese Zeitschr. **20**, 15, 1919.

1) H. Kamerlingh-Onnes, Leyden Komm. **71**, 74, 1901.

der statistischen Mechanik[1]), den ich ganz kurz ableiten möchte. Dabei möchte ich mich auf den Standpunkt der kanonischen Gesamtheit stellen von Gibbs, was vollkommen gerechtfertigt ist.

Boltzmann hat auf den intimen Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit hingewiesen und gezeigt, daß der wahrscheinlichste Zustand im Phasenraum der der gleichmäßigen Verteilung ist. Andererseits führt der thermodynamische Weg zum Zustand der maximalen Entropie. Daraus folgern wir auf Grund elementarer Wahrscheinlichkeitsrechnung

$$S = k \lg W,$$

wo S die Entropie, W die maximale Wahrscheinlichkeit und k die bekannte Boltzmannsche Konstante bedeutet, die den Wert hat $k = 1{,}372 \cdot 10^{-16}$ erg/grad. Die Hauptfrage der kinetischen Theorie ist nun die Verteilungsfunktion für ein ganz beliebiges System, d. h. also die Wahrscheinlichkeit für bestimmte Koordinaten und Geschwindigkeiten zu finden. Durch die Lagenkoordinaten q_i ist der Zustand nicht bestimmt, wir benötigen noch die Impulskoordinaten p_i

$$p_i = \frac{\partial E_{\text{kin.}}(q_1 \dots q_n, \dot{q}_1 \dots \dot{q}_n)}{\partial \dot{q}_i}$$

wo $E_{\text{kin.}}$ die kinetische Energie, $q_1 \dots q_n$ die freien Koordinaten, $\dot{q}_1 \dots \dot{q}_n$ die verallgemeinerten Geschwindigkeiten bedeuten. Der Zustand des Systems ist durch einen Punkt im $2n$ dimensionalen Raum bestimmt. Wir ersetzen nun die Mechanik, mittelst derer wir die Bewegungsgleichungen aufstellen können, wenn auch wegen der ungeheuer großen Zahl n praktisch nicht lösen können, durch ein Axiom, in dem wir den Phasenraum in physikalische Volumelemente zerlegen und ihn in Verbindung mit einem Wärmereservoir bringen. Die Energie wird nun hin- und herschwanken um ihren Mittelwert. Statt eines Systems in der Zeitgesamtheit betrachten wir s Systeme in einem bestimmten Augenblick[2]). Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten makroskopischen durch die Zahlen $z_1 \dots z_s$ charakterisierten Zustand ist, wenn wir den Phasenraum in s Zellen teilen, wobei sich in der $i$ten Zelle z_i Systeme befinden,

$$W = \frac{z!}{z_1!\, z_2! \dots z_s!} \cdot \alpha_1^{z_1} \alpha_2^{z_2} \dots \alpha_s^{z_s}$$

Die Volumelemente sind dabei so klein zu wählen, daß es auf die Zustandsunterschiede in den Zellen nicht ankommt. α_i bedeutet die Wahrscheinlichkeit a priori der $i$ten Zelle. Die Frage nach der wahrscheinlichsten Verteilung löst die Variationsrechnung. Es ergibt sich unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen

$$\sum z_i u_i = z \cdot U = \text{const.}$$
$$\sum z_i = z,$$

worin u_i die Energie der $i$ten Zelle, U die Gesamtenergie unseres Systems und z die Gesamtzahl der Systeme bedeuten.

$$z_i = \alpha_i e^{-a} \cdot e^{-b u_i}.$$

a und b sind Integrationskonstante. Je größer also die Energie ist, desto kleiner ist die Anzahl der Systeme z_i, die diese Energie besitzen. Aus dem Zusammenhang zwischen Entropie und der maximalen Makrowahrscheinlichkeit, die thermodynamisch maßgebend ist, ergibt sich unter Benutzung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik

$$b = \frac{1}{k T}.$$

Führt man die Zustandssumme σ ein, wo

$$\sigma = \sum \alpha_i \cdot e^{-\frac{u_i}{k T}} \qquad (2)$$

ist, so findet man für die freie Energie F:

$$F = -kT \lg \sigma. \qquad (2')$$

Bis hierhin ist die Entwicklung innerhalb der Begrenzungsbereiche der Hamiltonschen Differentialgleichungen der Mechanik ganz allgemein. Ich möchte bemerken, daß man in gewissen Fällen hiermit nicht auskommt. So ist es bekanntlich Weiss nicht gelungen, mit Hilfe des Maxwell-Boltzmannschen Prinzips die Hysteresisschleife ferromagnetischer Substanzen zu erklären. Man braucht hierzu notwendig Reibungsvorgänge. Da ein so allgemeines Prinzip noch nicht existiert, behilft man sich vorerst mit Näherungen[1]). Die Quantentheorie strukturiert den Phasenraum, die sog. Ergodenhypothese schreibt gleich großen Volumelementen gleiche Wahrscheinlichkeiten a priori zu, gestützt auf den Liouvilleschen Satz der Mechanik. Für genügend hohe Temperaturen sind nun die Gesetze der Statistik richtig. Dafür sprechen viele Tatsachen. Es gilt das Äquipartitionsgesetz und wir wollen uns daher auf diesen Standpunkt stellen, obwohl einer quantentheoretischen Behandlung prinzipiell nichts im Wege

1) J. W. Gibbs, Elementare Grundlage der statistischen Mechanik, Übersetzung von R. Zermelo, Leipzig 1905, Gl. 92. — P. Debye hat die Überlegungen für Gemische verallgemeinert, was hier nicht in Frage kommt (s. P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 453, 1910).

2) Von einer Abänderung, wie sie kürzlich Mises vorschlägt, wollen wir absehen (diese Zeitschr. **21**, 225, 1920).

1) Siehe H. Lorenz, Magnetisierung und Hysteresisschleifen, Zeitschr. f. techn. Phys. **2**, 63, 1921; H. Lorenz, Fließkurven fester Körper, Zeitschr. f. techn. Phys. **2**, 271, 1921.

steht. Im Falle der Gase hängt die freie Energie nur ab von der absoluten Temperatur T und der einzigen äußeren Variablen V, dem Volumen. Wir erhalten die Zustandsgleichung der Gase in der Form

$$p = -\frac{\partial F}{\partial v} \quad (v \text{ Molekularvolumen}).$$

Wir vereinfachen uns nun das Problem dahin, daß wir uns um die kinetische Energie der Dipolmoleküle nicht kümmern, da sie nur für die spezifische Wärme in Frage kommt.

§ 2. Anwendung auf das vorgelegte Problem.

Wenn ω proportional dem Volumelement im Phasenraum gesetzt wird, geht (2) über in

$$\sigma = \frac{1}{A}\int e^{-U/kT} ds, \qquad (3)$$

wo ds das Volumelement im Phasenraum bedeutet, und A eine Konstante von der Dimension des Volumenelements im Phasenraum ist. Dabei hat sich das Integral über alle Dipole im Volumen v zu erstrecken. ds ist durch die Impuls- und Lagenkoordinaten aller Dipole vorgegeben; U ist die gesamte potentielle Energie des ganzen Dipolgases. Obiges Integral führen wir nun näherungsweise in folgender Weise durch. Zuerst bringen wir einen einzigen Dipol ins Volumen v und führen ihn überall herum. Da noch kein Kraftfeld vorhanden ist, liefert die Integration einfach

$$4\pi v.$$

Denn die Lage eines Dipols ist charakterisiert durch die 3 Koordinaten seines Mittelpunktes und die Angabe zweier Winkel ϑ und φ, der geographischen Breite und Länge auf der Einheitskugel. Daher rührt der Faktor 4π. Jetzt bringen wir den zweiten Dipol in das Volumen v. Für diesen müssen wir das Volumen

$$\omega = \frac{4\pi}{3} d^3$$

ausschließen, da die Mittelpunkte der Dipole, wenn man sich, in Ermangelung eines Kraftgesetzes für die abstoßenden Kräfte zwischen den Dipolen, deren Wirkung nach außen im Sinne der kinetischen Gastheorie wie die von harten Kugeln denkt, was natürlich näherungsweise richtig ist, doch nur bis zum Durchmesser d aneinander herankommen können. Man bedenke auch, daß die Abstände der positiven und negativen Ladung im Dipol klein sind gegenüber dem gaskinetischen Durchmesser der Moleküle. Außerdem haben wir das Auftreten einer potentiellen Energie der anziehenden Kräfte zwischen den Dipolen zu berücksichtigen. Bezeichnen wir diese mit u' — wir kommen auf deren Berechnung später zurück, u' wird natürlich von den Richtungen der Dipolachsen und der Entfernung der Mittelpunkte r abhängen — so liefert die jetzt in Frage kommende Integration den Faktor

$$16\pi^2\left[v - \omega - \int \frac{(1 - e^{-\frac{u'}{kT}})}{16\pi^2} ds^*)\right] = 16\pi^2[v - \omega - J],$$

wobei

$$J = \frac{1}{16\pi^2}\int_{r=d}^{\infty}\int_{\Theta=0}^{\pi}\int_{\psi=0}^{2\pi}\int_{\vartheta_1=0}^{\pi}\int_{\varphi_1=0}^{2\pi}\int_{\vartheta_2=0}^{\pi}\int_{\varphi_2=0}^{2\pi}(1 - e^{-\frac{u'(r,\vartheta_1,\varphi_1,\vartheta_2,\varphi_2)}{kT}}) ds^* \qquad (4)$$

und

$$ds^* = r^2 dr \sin\Theta d\Theta d\psi \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \sin\vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2. \qquad (5)$$

Hierin bedeuten r den Abstand der beiden Dipole voneinander, Θ, ψ die Winkel, welche die Richtung von r angeben, ϑ_1 den Winkel der Achse des einen Dipols mit r, ϑ_2 den Winkel der Achse des anderen Dipols mit r, φ_1 bzw. φ_2 die Winkel zwischen den Ebenen, welche durch r und die Achsen der Dipole gelegt werden, mit einer beliebigen aber festen Ebene. Wir kommen weiter unten hierauf zurück.

So wird

$$J = \frac{1}{16\pi^2} 4\pi \int_{r=d}^{\infty}\int_{\vartheta_1=0}^{\pi}\int_{\varphi_1=0}^{2\pi}\int_{\vartheta_2=0}^{\pi}\int_{\varphi_2=0}^{2\pi}(1 - e^{-\frac{u(r,\vartheta_1,\varphi_1,\vartheta_2,\varphi_2)}{kT}}) r^2 dr \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \sin\vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2. \qquad (6)$$

So fahren wir fort und können die Bestandteile des dritten Integrals usw. berechnen, indem wir so tun, als ob die vorhergehenden nur einzeln da wären. Dabei sehen wir von dem in Fig. 1 schraffiert gezeichneten Bereich ab. Man könnte ihn mit berücksichtigen. Um diese Komplikation zu vermeiden, werden wir das im Sinne unserer Näherung nicht tun.

Man kann auch so sagen, die freien Weglängen der Moleküle sind groß gegenüber den

Dimensionen der Wirkungssphären. Darin besteht unsere vereinfachende Annahme.

Fahren wir so fort und bedenken wir, daß die Wahrscheinlichkeiten unabhängiger Zustände

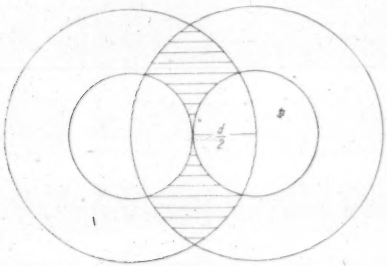


Fig. 1.

sich multiplikativ verhalten, so resultiert schließlich für die Zustandssumme σ der Ausdruck:

$$\sigma = 4\pi (16\pi^2)^{N-1} v^N \prod_{i=1}^{N-1} \left(1 - \frac{i(\omega + J)}{v}\right). \quad (7)$$

Nach (2') folgt also für die freie Energie der Ausdruck

$$F = -kT \lg \sigma =$$

$$= -N \cdot kT \lg v - kT \sum_{i=1}^{N-1} \lg \left(1 - \frac{i(\omega + J)}{v}\right)$$

$$+ \text{const.}$$

Der Wert der Konstanten ist dabei nicht von Interesse.

Nun ist unter den unseren Rechnungen zugrunde liegenden Annahmen

$$i(\omega + J) \ll v \text{ für alle } i,$$

was die späteren Rechnungen rechtfertigen, somit ergibt sich für F:

$$F = -NkT \lg v - kT \left(\frac{N-1}{2v}\right)(\omega + J)N. \quad (8)$$

Hieraus ergibt sich durch Differentation

$$p = -\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{NkT}{v} + \frac{NkT}{v^2} N \frac{\omega + J}{2} + \cdots$$

oder

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{N}{2}\frac{(\omega + J)}{v} + \cdots \quad (9)$$

Vergleichen wir (9) mit (1), so folgt:

$$\mathfrak{B} = +\frac{N}{2}(\omega + J). \quad (10)$$

§ 3. Die potentielle Energie zweier Dipole aufeinander.

Die weitere Aufgabe besteht nun darin J zu berechnen. Wir möchten hier nicht im einzelnen auf die ziemlich umständlichen Rechnungen eingehen, sondern nur ganz kurz den Weg charakterisieren.

Zunächst handelt es sich darum, die potentielle Energie zweier Dipole aufeinander zu berechnen, deren Mittelpunkte die Entfernung r voneinander besitzen. Es geschieht das leicht, wenn man sich vergegenwärtigt, daß das Potential eines Dipols vom Moment $\mathfrak{m}$ der Größe und Richtung nach gegeben ist durch den Ausdruck

$$\Phi = \frac{1}{r^2}\left(\mathfrak{m}, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right).$$

Hieraus errechnet sich in bekannter Weise die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ zu

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \Phi = \frac{3}{r^3}\frac{\mathfrak{r}}{r}\left(\mathfrak{m}, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right) - \frac{\mathfrak{m}}{r^3}.$$

Daraus findet man leicht für die potentielle Energie u zweier Dipole aufeinander, von denen der eine das Moment $\mathfrak{m}_1$, der andere das Moment $\mathfrak{m}_2$ trägt:

$$u = \frac{\mathfrak{m}_1 \mathfrak{m}_2}{r^3} - \frac{3}{r^3}\left(\mathfrak{m}_1, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\left(\mathfrak{m}_2, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right).$$

Das Wesentliche der Debyeschen Theorie ist nun das folgende: Auf Grund der elektrischen Feldstärken verschieben sich die Ladungen in den Dipolen, d. h. wir betrachten die Dipole nicht als starre Gebilde, sondern die Ladungen in ihnen als beweglich. Würde man dieses nicht tun, so würde es für das Gas überhaupt keinen Berechnungsindex geben. Man setzt also

$$\mathfrak{m}_1' = \mathfrak{m}_1 + \mathfrak{m}_1^*$$
$$\mathfrak{m}_2' = \mathfrak{m}_2 + \mathfrak{m}_2^*,$$

wo $\mathfrak{m}_1^*$ mit den Komponenten $e\xi_1$, $e\eta_1$, $e\zeta_1$, die Veränderung des ursprünglichen Momentes $\mathfrak{m}_1$ mißt und ebenso $\mathfrak{m}_2^*$ die Komponenten $e\xi_2$, $e\eta_2$, $e\zeta_2$ besitzt. Die Ladungen e dürfen wir als gleich annehmen. Stellt man unter der Annahme isotroper elastischer Bindung die Gleichgewichtsbedingungen auf, so erhält man 6 Gleichungen mit 6 Unbekannten ξ_1, ξ_2, η_1, η_2, ζ_1, ζ_2, die man so löst, daß man einmal ihre Differenz, dann ihre Summen ausrechnet und erhält daraus u'.

Einfacher gelangt man zum Ziel, wenn man setzt

$$\mathfrak{m}_1' = \mathfrak{m}_1 + \alpha \mathfrak{E},$$

wobei α die bekannte für das Molekül charakteristische Konstante

$$\alpha = \sum \frac{e_\varkappa^2}{f_\varkappa} \quad (11)$$

bedeutet; $e_\varkappa$ sind die Ladungen der das Molekül bestimmenden elektrisch geladenen Teilchen, $f_\varkappa$ sind die Bindungskonstanten, die also

messen, wie stark die Ladungen an ihre Ruhelage gebunden sind, α kann der Optik entnommen werden. Denn nach Lorentz-Lorenz gilt

$$P_0 = \frac{M}{\varrho}\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = 4\frac{\pi}{3} N \cdot \alpha. \qquad (12)$$

P_0 bedeutet die Molekularrefraktion, n_0 den auf die Schwingungszahl o extrapolierten Brechungsindex, z. B. bei 0^0 und 760 mm, ϱ die Dichte des Gases ebenfalls bei 0^0 und 760 mm Hg und M das Molekulargewicht. Daß wir für die Polarisierbarkeit des Moleküls im elektrischen Felde der umgebenden Moleküle die Molekularrefraktion für die Frequenz $s = 0$ zugrunde legen, ist deswegen gerechtfertigt, weil die Änderungsgeschwindigkeit der zeitlich gemittelten Feldstärken, die durch die Bewegung der Moleküle verursacht werden, klein ist gegenüber den Eigenschwingungszahlen der Dispersionselektronen. Führt man auf der Einheitskugel Polarkoordinaten ein für die Dipolachsen ϑ_1, φ_1, ϑ_2, φ_2, so erhält man für u' den Ausdruck

$$u' = \frac{\mu^2}{r^3}\left[G_1 - \frac{\alpha}{r^3} G_2 + \frac{\alpha^2}{r^3} G_3\right]. \qquad (13)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} G_1 &= -2\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2 + \sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2) \\ G_2 &= +3\cos^2\vartheta_1 + 3\cos^2\vartheta_2 + 2 \qquad (14) \\ G_3 &= -8\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2 + \sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2). \end{aligned}$$

Dabei habe ich von einer Rückwirkung der erzeugten Momente abgesehen. Es ist leicht, die diesbezüglichen Rechnungen auszuführen. Man findet dann für die potentielle Energie zweier Dipole aufeinander

$$u^* = \frac{\mu^2}{r^3}\left[G_1 - \frac{\alpha}{r^3} G_2 + \frac{\alpha^2}{r^6} G_3'\right],$$

wobei

$$G_3' = -24\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2 + \sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$

ist.

Dadurch ändern sich die später durchgeführten Rechnungen etwas im Resultat. Ich habe diese Rechnungen durchgeführt. Der Verlauf des zweiten Virialkoeffizienten schließt sich bei höheren Temperaturen noch besser an die Beobachtungen. Ich möchte jedoch die Resultate dieser Rechnung nicht in Betracht ziehen, da die Annahme für die abstoßenden Kräfte an sich schon ziemlich grob ist und eine genauere Durchführung dieser Ideen sicherlich Abänderungen bedingt, welche gut vergleichbar werden mit dem eben angeführten, ja sie sogar noch überwiegen werden.

§ 4. Die Berechnung von $\mathfrak{B}$.

Führt man nun mit Hilfe von (6), (10), (13) und (14) die Rechnungen für den zweiten Virialkoeffizienten durch, so ergibt sich nach einer ziemlich langwierigen Rechnung für den zweiten Virialkoeffizienten $\mathfrak{B}$ folgende Temperaturfunktion

$$\mathfrak{B} = \frac{2\pi}{3} N d^3 \left[1 - b_1\frac{\Theta}{T} - b_2\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - b_3\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 - \cdots\right]. \qquad (15)$$

Darin sind:

$$\begin{aligned} b_1 &= 4z \\ b_2 &= 3{,}33\cdot 10^{-1} + 3{,}27\cdot z^2 \\ b_3 &= (5{,}33\cdot 10^{-1} + 4{,}93\cdot z^2)\, z \\ b_4 &= (1{,}33\cdot 10^{-2} + 9{,}20\cdot 10^{-1} z^2 + 9{,}47\cdot z^4) \\ b_5 &= (4{,}42\cdot 10^{-2} + 1{,}60\cdot z^2 + 1{,}06\cdot 10\cdot z^4)\cdot z \\ b_6 &= (5{,}25\cdot 10^{-4} + 1{,}02\cdot 10^{-1}\cdot z^2 + 2{,}74\cdot z^4 + \\ &\quad 1{,}45\cdot 10\cdot z^6) \\ b_7 &= (2{,}28\cdot 10^{-3} + 1{,}90\cdot 10^{-1} z^2 + 4{,}09\cdot z^4 + \\ &\quad 1{,}86\cdot 10\cdot z^6)\cdot z \\ b_8 &= 1{,}58\cdot 10^{-5} + 6{,}08\cdot 10^{-3}\cdot z^2 + 2{,}94\cdot 10^{-1}\cdot z^4 + \\ &\quad 3{,}90\cdot z^6 \\ b_9 &= (7{,}98\cdot 10^{-5} + 1{,}25\cdot 10^{-2}\cdot z^2 + 4{,}33\cdot 10^{-1}\cdot z^4 + \\ &\quad 5{,}71\cdot 10^{-1}\cdot z^6)\cdot z \end{aligned}$$

Darin bedeuten Θ eine für das betreffende Gas charakteristische Temperatur, welche ein Maß ist für die Dissoziationsarbeit, welche zu leisten ist, um zwei einander assoziierende Dipole zu trennen, z die dimensionslose Größe $\frac{\alpha}{d^3}$, d den Durchmesser, μ das elektrische Moment des Moleküls und es ist

$$\Theta = \frac{\mu^2}{Kd^3} \qquad k = 1{,}372\cdot 10^{-16}\,\text{erg. grad.}$$

Da nun z ungefähr $^1/_{10}$ ist, ist die Entwicklung so weit geführt, wie nötig war. Dabei machen natürlich die letzten Koeffizienten bei den höheren Gliedern durchaus keinen Anspruch auf Genauigkeit, da z. B. die Rückkoppelung sie abändert. Die Glieder mit z^2 ändern sich nur wenig. Das Resultat der Arbeit bleibt aber davon unberührt aus den oben schon erwähnten Gründen, die Änderungen für $\mathfrak{B}$ selbst sind trotzdem nicht von Bedeutung und auch nicht imstande, die wegen der nur angenäherten Prämissen der Arbeit noch bestehenden Differenzen zwischen Theorie und Experiment im Gebiete tieferer Temperatur zu beheben.

II. Vergleich mit dem Experiment.

§ 5. SO_2.

Zugrunde gelegt wurden Messungen von Roth[1]) über die Zustandsgleichung von Schwefeldioxyd. In einem Temperaturbereiche von 58^0 C bis $183{,}2^0$ C wurden diese Messun-

1) F. Roth, Wiedemanns Ann. 1880, S. 13.

gen ausgeführt. Da Roth das Volumen des Gases auf das bei 760 mm und die Temperatur des betreffenden Versuches bezog, waren entsprechende Korrektionen zu berücksichtigen. Aus dem leicht zu findenden $P \cdot V$, V Diagramm findet man leicht den Verlauf des zweiten Virialkoeffizienten mit der Temperatur. Legt man andererseits Messungen von Jona[1]) über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur für Dipolgase zugrunde, wählt also für das Moment von SO_2 den Wert $\mu = 1{,}76 \cdot 10^{-18}$ c.g.s. und für den Durchmesser $d = 3.00 \cdot 10^{-8}$ cm, so findet man verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wie folgende kleine Tabelle I zeigt.

Tabelle I (SO_2).

T	$-B_{\text{beob.}}$	$-B_{\text{theor.}}$	$-B_{\text{van der Waals}}$
331	0,0138	0,0151	0,0085
372,6	0,0085	0,0093	0,0073
456,2	0,0048	0,0045	0,0059

In der ersten Spalte steht die absolute Temperatur, in der zweiten stehen die beobachteten Werte von B, in der dritten die nach (15) berechneten Werte von B. Nach van der Waals würden sich die von den beobachteten Werten ziemlich abweichenden Werte der 4. Rubrik ergeben. Dabei ist der Einfachheit halber die Zustandsgleichung in der Form geschrieben

$$p \cdot v = \text{const } T \left| 1 + \frac{B}{v} + \cdots \right|, \qquad (16)$$

wo p in Atmosphären, v im sogenannten theoretischen Normalvolumen, d. h. also dem Volumen, welches ein Mol des Gases bei 0° C und unter einer Atmosphäre annehmen würde, wenn es dem Mariotteschen Gesetz gehorchen würde, gerechnet sind.

§ 6. NH_3.

Zugrunde gelegt wurden Messungen von Holst[2]) über die Zustandsgleichung von Ammoniak. Wählte man für das elektrische Moment den Jonaschen Wert $\mu = 1{,}53 \cdot 10^{-18}$ c.g.s. und für den Durchmesser den Wert $d = 2{,}74 \cdot 10^{-8}$ cm, so erhält man auch hier ganz gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wie folgende kleine Tabelle zeigt:

1) M. Jona, l. c.
2) G. Holst, Komm. Leyden **20**, 15, 1919.

Tabelle II (NH_3).

T	$-B_{\text{beob.}}$	$-B_{\text{theor.}}$	$-B_{\text{van der Waals}}$
273,1	0,0149	0,0152	0,0066
297,2	0,0110	0,0105	0,0059
312,6	0,0095	0,0085	0,0055
373,3	0,0047	0,0043	0,0044

§ 7. H_2O.

Legt man Messungen von Jakob[1]) zugrunde, die er in der Zeitschrift für Ingenieure publiziert hat, so kann man aus diesen leicht das PV, V Diagramm zeichnen und erhält daraus den Verlauf des zweiten Virialkoeffizienten als Temperaturfunktion. Das elektrische Moment von Wasserdampf haben Baedeker[2]) und Jona[3]) bestimmt. Ich habe daher beide Werte berücksichtigt. Baedeker findet für das Moment den Wert $\mu = 2{,}35 \cdot 10^{-18}$ c.g.s. und Jona den Wert $\mu = 1{,}87 \cdot 10^{-18}$ c.g.s. Tabelle III zeigt den Verlauf.

Tabelle III. (H_2O).

T	$-B_{\text{beob.}}$	$-B_{\text{theor.}}$	$-B_{\text{theor.}}$	$-B_{\text{van der Waals}}$
823	0,0007	0,0007	0,0007	0,0022
773	0,0010	0,0010	0,0010	0,0024
723	0,0015	0,0015	0,0014	
673	0,0022	0,0021	0,0018	
623	0,0032	0,0028	0,0023	
573	0,0045	0,0039	0,0033	0,0038
553	0,0051	0,0045	0,0035	
533	0,0058	0,0052	0,0043	
513	0,0065	0,0059	0,0052	
493	0,0075	0,0069	0,0058	
473	0,0085	0,0081	0,0068	
463	0,0091	0,0087	0,0073	
453	0,0098	0,0095	0,0080	
443	0,0104	0,0103	0,0088	
433	0,0111	0,0112	0,0097	
423	0,0118	0,0123	0,0107	
413	0,0126	0,0134	0,0118	
403	0,0135	0,0149	0,0132	
393	0,0146	0,0167	0,0147	
383	0,0157	0,0185	0,0166	0,0064

Fig. 2 zeigt den Verlauf graphisch.

Darin bedeutet die ausgezogene Kurve den Verlauf experimenteller Ergebnisse; die kleinen Kreise stellen die theoretische mit dem Baedekerschen Moment, die Punkte die theoretische mit Hilfe des Jonaschen Momentes errechneten Werte für $-B$ und die Kreuze die van der Waalsschen Ergebnisse dar.

1) M. Jakob, Zeitschr. f. Ing. 1912, S. 1980.
2) Baedeker, Experimentaluntersuchung über die Dielektrizitätskonstante einiger Gase und Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, Zeitschr. phys. Chem. **36**, 305, 1901.
3) M. Jona, l. c.

Der Baedekersche Wert liefert noch etwas bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als der Jonasche. Ich möchte ausdrücklich betonen, daß die Übereinstimmung für höhere Temperaturen eine sehr gute ist. Die Idee von Debye ist also im Gegensatz zu Keesom[1]) unbedingt erforderlich, da die Keesomschen Funktionen im Gebiete höherer Temperaturen einen viel zu steilen Abfall von $-B$ bedingen. Es würde von hohem Interesse sein, noch einmal die elektrischen Momente von Gasen mit Hilfe der Glühkathodenröhren der drahtlosen Telegraphie nachzumessen. Man kann dabei 2 Hochfrequenzkreise in Verbindung

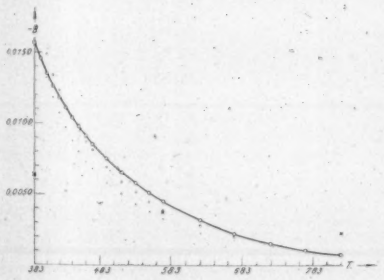


Fig. 2.

mit einem mit Hilfe von elektrischen Schwingungen angeregten akustischen Schwingungskreis zwecks Schwebungen benutzen. Man würde dann außerordentlich genaue Messungen der elektrischen Momente erhalten und würde dann sicherlich interessante theoretische Folgerungen ziehen können. An HCl und SO_2 habe ich kürzlich gemeinsam mit H. Weigt solche Messungen ausgeführt. Wir fanden

$$\mu_{HCl} = 2{,}15 \cdot 10^{-18} \text{ c.g.s.}$$
$$\mu_{SO_2} = 1{,}87 \cdot 10^{-18} \text{ c.g.s.}$$

Da man aus den ultraroten Absorptionsbanden nach A. Kratzer[2]) μ_{HCl} schätzen kann, andererseits von Pauli[3]) eine quantentheoretische Behandlung der Debyeschen Theorie der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur gemacht ist, kann man aus unserem Experiment für oder gegen die Statistik entscheiden. Leider besteht noch eine Diskrepanz gegen Herrn Pauli, da wir ein kleineres Moment für HCl gemessen haben als man erwarten sollte. Ich habe auch Herrn Frivold gebeten, Bestimmungen der elektrischen Momente an HCl mit Hilfe der Elektrostriktion vorzunehmen. Die Frage wird sich wohl bald klären.

Unsere Messungen an H_2O wollten noch nicht recht gelingen wegen der Schwierigkeit der Dichtung bei so hohen Temperaturen. Man hätte natürlich so arbeiten können wie M. Jona. Wir wollten aber von der Zustandsgleichung unabhängig sein und immer mit derselben Anzahl von Molekülen arbeiten.

Hier ist eine so hohe Genauigkeit, wie sie die Schwebungsmethode der drahtlosen Telegraphie liefern würde, nicht notwendig, da die Prämissen, die unserer Theorie zugrunde liegen, nicht zu exakten Werten für die elektrischen Momente führen können, denn einmal basieren die Rechnungen auf dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip, deren Abänderung im Sinne der Quantentheorie allerdings nur geringe Änderungen nach sich ziehen wird, wie man aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen an Dipolgasen schließen muß; sodann sind die abstoßenden Kräfte nur sehr roh approximiert, hiervon werden die größten Änderungen herrühren und drittens sind die der Theorie zugrunde liegenden Reihenentwicklungen im Sinne der Debyeschen Vorstellung (siehe P. Debye, diese Zeitschr. **21**, 180, Gl. (11)) abgebrochen, d. h. es werden z. B. die elektrischen Quadrupolmomente kleine Beiträge zum Virialkoeffizienten liefern. Besonders deutlich wird dies bei Kohlensäure.

§ 8. CO_2.

Nach neuen Messungen von H. Weigt[1]) über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von CO und CO_2 von der Temperatur ist deren Moment genau bekannt. Versucht man nun, in unserer Theorie μ_{CO_2} einzuführen, so findet man keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wie nicht anders zu erwarten.

Es liegt das daran, daß das elektrische Moment dieser Gase außerordentlich klein ist gegenüber dem der 3 obigen Gase. Für CO_2 ergibt sich der Wert $\mu = 0{,}142 \cdot 10^{-18}$ c.g.s. Aus dem Amagatschen Diagramm über CO_2 leitet man leicht den Verlauf des zweiten Virialkoeffizienten als Funktion der Temperatur ab. Es ergibt sich unter Berücksichtigung der in Frage kommenden Umrechnungen folgende

1) Literatur s. W. H. Keesom, diese Zeitschr. **22**, 129, 1921.
2) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **3**, 289, 1920.
3) W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **6**, 319, 1921.

1) H. Weigt, Diss. Göttingen 1920; Auszug aus der Diss.: diese Zeitschr. **22**, 643, 1921.

kleine Tabelle. In dieser habe ich den zweiten Virialkoeffizienten $\mathfrak{B}$ selbst in cm^3 angegeben.

Tabelle IV. (CO_2).

T	$-\mathfrak{B}_{exp.}$
273	174
293	149
313	125,5
333	104,5
353	90,7
373	79,0
410	63,4
471	48,0
531	39,25

CO_2 ist also ein Gas, wo ganz wesentlich für die Kohäsion die elektrischen Quadrupolmomente in Frage kommen. Das kleine elektrische Moment spielt für die Wirkungen nach außen fast keine Rolle. Dasselbe geht auch aus einer Arbeit von Herrn Ebert[1]) über Verbreiterung von Spektrallinien durch Druck usw. hervor. Man kann daher die qualitative Debyesche Theorie wenigstens für hohe Temperaturen anwenden, denn auf das Maxwell-Boltzmannsche Prinzip achtet Debye nicht. Tatsächlich findet man nun auch von 410° an unter Zugrundelegung der Debyeschen Theorie Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Der zweite Virialkoeffizient ist dann nichts anderes als:

$$\mathfrak{B} = b - \frac{a}{RT},$$

wobei für a der der van der Waalsschen Zustandsgleichung zu entnehmende Wert $a = 3{,}62 \cdot 10^{12}$ dyne $\times$ cm^4 und für $b = 42{,}5$ cm^3 gesetzt ist. Folgende kleine Tabelle macht den Verlauf deutlich.

Tabelle V. (CO_2).

T	$-\mathfrak{B}_{theor.}$	$-\mathfrak{B}_{exp.}$
410	64	63,4
471	50	48
531	39,7	39,25

§ 9. Schlußbemerkungen über innere Reibung und Oberflächenspannung.

P. Debye ist es gelungen, auch die innere Reibung für Quadrupolgase qualitativ zu deuten. Man könnte nun versucht sein, auch unter Zugrundelegung des Kraftgesetzes für Dipolgase, in dessen Besitz wir ja sind, eine Theorie der inneren Reibung auszuarbeiten. Jedoch ist das hier für Dipolgase wegen ihrer schon früher betonten Sonderstellung schwieriger. Eine Approximation für höhere Temperaturen gewinnt man in folgender Weise. Legt man die von Enskog[1]) erweiterte Theorie der inneren Reibung zugrunde, so würde sich für die Sutherlandsche charakteristische Temperatur folgender Ausdruck ergeben.

$$\Theta' = \frac{217}{205}\frac{2\Delta}{3}\frac{N \cdot c}{6d^6 \cdot R}. \qquad (17)$$

Hierin ist

$$2\Delta = 0{,}5165\,, \qquad c = 24\alpha\mu^2, \qquad \frac{R}{N} = k.$$

Andererseits ist die innere Reibung

$$\eta = 5\frac{\sqrt{M \cdot R \cdot T}}{16\sqrt{\pi}Nd^2(1 + \Theta'/T)}. \qquad (18)$$

Hierin bedeuten M das Molekulargewicht des Gases, d den Durchmesser des Moleküls, α die Molekülrefraktion, μ das elektrische Moment und Θ' die charakteristische Temperatur der inneren Reibung. Trägt man nun in diese Beziehungen unsere früher gefundenen Werte ein, welche ich in Tabelle VI noch einmal zusammengestellt habe, so erhält man ganz richtige Größenordnungen für die innere Reibung von SO_2, NH_3 und H_2O.

Tabelle VI.

Substanz	$\alpha \cdot 10^{23}$ cm^3	$\mu \cdot 10^{18}$ c.g.s.	$d \cdot 10^8$ cm
NH_3	0,206	1,53	2,74
SO_2	0,388	1,76	3,00
H_2O	0,141	2,35	3,13
H_2O	0,141	1,87	2,72

In der ersten Spalte steht die Substanz, in der zweiten stehen die experimentell bestimmten Verläufe der durch Brechungsindizes zu gewinnenden Molekülrefraktionen, in der dritten die experimentell bestimmten elektrischen Momente und in der vierten die Durchmesser der Moleküle.

Legt man die Sutherlandsche[2]) Theorie der inneren Reibung zugrunde, bei der konstante Geschwindigkeit der Gasmoleküle vorausgesetzt ist, so ergibt sich

$$\Theta' = \frac{16}{3}\frac{\alpha\mu^2}{kd^6} \qquad (19)$$

1) H. Ebert, Diss. Göttingen 1920.

1) Diss. Enskog, Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen, S. 95, Upsala 1917. Herr Enskog stellte mir seine Diss. zur Verfügung, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danke.

2) Sutherland, Phil. Mag. **40**, 421, 1895.

Dieser Wert für Θ' ist bedeutend größer als der Enskogsche Wert und liefert noch bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Ich vermute daher, daß in der Enskogschen Arbeit an der angeführten Stelle ein Fehler unterlaufen ist, denn so starke Abweichungen zwischen der charakteristischen Temperatur von Sutherland und der von Enskog können doch nicht in Wahrheit bestehen, wenn man den Übergang von konstanter Geschwindigkeit zur Geschwindigkeitsverteilung macht. Diese Vermutung bekräftigt die Arbeit von Chapmann über innere Reibung von Gasen (Phil. Trans. [A] **216**, 347).

Folgende Tabellen illustrieren die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Tabelle VII. (NH_3).

T	$\eta \cdot 10^7$ c.g.s. beob.	$\eta \cdot 10^7$ c.g.s. theor.
273	957	930
293	1080	1050
456.9	1641	1530

Tabelle VIII. (SO_2).

T	$\eta \cdot 10^7$ c.g.s. beob.	$\eta \cdot 10^7$ c.g.s. berech.
273	1225	1170
293	1380	1270

Tabelle IX. (H_2O).

T	$\eta \cdot 10^7$ c.g.s. beob.	$\eta \cdot 10^7$ c.g.s. theor.	$\eta \cdot 10^7$ c.g.s. theor.
293	975	930	975
373	1320	1200	1270

In der ersten Spalte steht die absolute Temperatur T, in der zweiten stehen die beobachteten Werte der inneren Reibung[1]) und in Spalte 3 bzw. 4 die theoretischen Werte. Dabei beziehen sich die Werte $930 \cdot 10^{-7}$ bzw. $1200 \cdot 10^{-7}$ c.g.s. auf die Baedekerschen Werte für das elektrische Moment, während die Werte 975 bzw. $1270 \cdot 10^{-7}$ c.g.s. auf das Jonasche Moment Bezug nehmen. Man sieht die Übereinstimmung ist eine ganz gute. Bei tieferen Temperaturen wird das natürlich nicht der Fall sein. Auch existieren hierüber keine Messungen.

Das Schwierige einer Theorie der Oberflächenspannung liegt darin, daß in assoziierenden Flüssigkeiten die Dipole assoziieren und man nicht so einfach nehmen darf wie P. Debye. In der Tat ergeben sich für die Oberflächenspannung zu kleine Werte bei derartiger Rechnung, wie es auch sein muß. Das Boltzmannsche Prinzip führt hier auf eine Integralgleichung, die man vielleicht näherungsweise lösen kann.

Ich habe in meiner Dissertation noch versucht eine semikonvergente Näherungsformel für tiefe Temperaturen für $\mathfrak{B}$ zu entwickeln, indem ich von der Idee ausging, daß die größten Beiträge zum Integral J von den Stellen herrühren, die in unmittelbarer Nähe des Minimums der Energie liegen. Es ist also nur nötig, die Energie u' um das Minimum herum in eine Reihe zu entwickeln und dann zu versuchen, die resultierenden Integrale näherungsweise aufzulösen. Die Rechnungen, auf die ich hier nicht eingehen möchte, führen auf eine Darstellung für $\mathfrak{B}$ von der Form:

$$\mathfrak{B} = 2\pi \frac{N d^3}{3} \left[1 - e^{(1+4,3)\frac{T}{\Theta}} \left[C_1 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + C_2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 + \ldots \right] \right],$$

wo die $C_1 \ldots$ in komplizierter Weise von z abhängen. Im Gebiete tiefer Temperaturen schließen sich auch diese Kurven einigermaßen dem Experiment an.

Ich möchte noch bemerken, daß ähnlich verlaufende Rechnungen, wie ich sie durchgeführt habe, von Keesom[1]) und Zwicky[2]) für Quadrupolgase neuerdings durchgeführt sind. Ich möchte nur darauf verweisen. In der letzten Arbeit ist der Beweis erbracht, daß bei Edelgasen für die Kohäsion lediglich die Anziehung der Moleküle durch gegenseitige Polarisation im Sinne von P. Debye verantwortlich zu machen ist, also nicht der Hauptanteil auf die Orientierungskräfte zwischen den festen elektrischen Molekülsystemen zu werfen ist, wie es Keesom tut.

Danzig, Techn. Hochschule 5. Dezember 1921.

(Eingegangen 7. Dezember 1921.)

1) Landolt-Börnstein.

Bericht über die Anwendung der Statistik auf chemische Gleichgewichte. (Fortsetzung.)

Von K. F. Herzfeld.

Im vorigen Jahr ist an dieser Stelle[3]) ein Bericht über den im Titel genannten Gegenstand erschienen, zu dem hier Nachträge geliefert werden sollen. Sie betreffen drei Punkte, näm-

1) W. H. Keesom, diese Zeitschr. **22**, 129, 1921.
2) F. Zwicky, diese Zeitschr. **22**, 449, 1921.
3) K. F. Herzfeld, diese Zeitschr. **22**, 186, 1921.

lich erstens die Frage: Was bedeutet es überhaupt, daß zwei Phasen eines Stoffes nebeneinander bestehen können?[1]), zweitens eine spezielle Anwendung dieses Problems auf die Polymorphie von Salzen; drittens eine genauere Beantwortung der Frage nach der Stabilität chemischer Verbindungen bei hohen Temperaturen[2]).

Zuerst aber möge das Wesentliche aus der Statistik des vorjährigen Berichtes in der für uns geeigneten Form wiederholt werden, und zwar vorderhand ohne Rücksicht auf Quanten.

A. Kurze Wiederholung der statistischen Grundlagen.

Die wichtigste Größe für eine Gesamtheit von Zuständen gleicher Moleküle, die wir als eine chemische Substanz oder eine reine Phase zusammenfassen, haben wir damals „mittleres Phasenvolumen" genannt. Planck[3]) bezeichnet sie als „Zustandsintegral".

Man erhält diesen Ausdruck für ein Atom[4]) (3 Freiheitsgrade) folgendermaßen.

Man integriert über den ganzen dem Atom zur Verfügung stehenden Raum und über alle möglichen Geschwindigkeiten (genauer Impulse $\xi = m\dot{x}$, $\eta = m\dot{y}$, $\zeta = m\dot{z}$), aber so, daß jedes Integrationselement mit dem Faktor

$$e^{-\frac{U}{kT}}$$

versehen wird, wobei U die dem Element zukommende Energie ist.

Nun erweist es sich als nützlich, die Energie in zwei Teile zu zerlegen. Wir suchen den kleinsten Energiewert auf, den ein Atom annehmen kann, ohne daß es aufhört, der betrachteten Substanz oder Phase anzugehören und nennen ihn Q_0. Er ist der Energieinhalt beim absoluten Nullpunkt, da dort alle Teilchen die kleinstmögliche Energie besitzen. Den Rest $E = U - Q_0$ können wir der Wärmebewegung zuschreiben, er ist teilweise kinetischen (E_V), teilweise potentiellen Inhalts (E_v). So bekommen wir, wenn wir den Faktor mit Q_0 herausheben

$$e^{-\frac{Q_0}{kT}} \int\int\int d\xi\, d\eta\, d\zeta\, e^{-\frac{E_V}{kT}} \int dV e^{-\frac{E_v}{kT}}. \quad (1)$$

Das dreifache Integral, das wir J_3 nennen wollen, hat den Wert

$$J_3 = (2\pi mkT)^{3/2}, \quad (2)$$

allgemein tritt bei n Freiheitsgraden (J_n) der Exponent $\frac{n}{2}$ für $\frac{3}{2}$ ein. Das letzte Integral $\overline{V}$ ist das im Mittel pro Teilchen wirklich in Betracht kommende Volumen, bei idealen Gasen das Gasvolumen, bei festen Körpern oder in Verbindungen das überstrichene „Schwingungsvolumen".

In (1) ist das mittlere Phasenvolumen für ein Teilchen berechnet. Wir hatten voriges Jahr als Gleichgewichtsbedingung formuliert, daß sich in verschiedenen Zuständen die Teilchenzahlen so verhalten wie die mittleren Phasenvolumina (I).

Für die jetzt vorliegenden Fragen ist es zweckmäßiger, es anders auszudrücken, indem wir die mittleren Phasenvolumina durch die entsprechenden Teilchenzahlen dividieren, also sozusagen das mittlere Phasenvolumen, das auf ein Teilchen entfällt, bilden (doch ist diese Ausdrucksweise vielleicht irreführend).

Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung:

Die durch die Teilchenzahl dividierten Phasenvolumina sind im Gleichgewicht gleich (II). Bei verschiedenen Werten dieser Größe ist die Phase mit dem größeren Wert stabil.

Der Logarithmus dieser Größe gibt multipliziert mit $-RT$ die freie Energie[1]) (bzw. das chemische Potential).

Die Division durch die Teilchenzahl wollen wir in B. und C. durch den an $\overline{V}$ angehängten Index N andeuten.

B. Zwei Phasen im Gleichgewicht.

Wir sehen, daß die maßgebende Funktion in zwei Faktoren teilbar ist. Erstens die Größe

$$e^{-\frac{Q_0}{kT}}.$$

Sie ist sehr stark temperaturabhängig, und zwar so, daß sie bei hohen T (kleinen Q_0) sich 1 nähert, bei tiefen T sehr klein wird. Für gleiche T ist sie desto kleiner, je größer Q_0 (der Energieinhalt[3])) ist. Für $RT < Q_0 N$ ist der Einfluß dieses Faktors also relativ klein, für $Q_0 N >> RT$ ist er fast stets überwältigend.

1) Für den Hinweis auf das Problem bin ich Herrn E. Wertheimer (Bielefeld) zu Dank verpflichtet.

2) Zur Beantwortung dieser Frage wurde ich durch Gespräche mit Herrn stud. phil. Dryander angeregt, dem ich hierfür zu Dank verpflichtet bin.

3) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. 4. Aufl., S. 127, 133. Leipzig 1921.

4) Mehrere Atome brauchen wir erst im Abschnitt D.

1) Der Faktor $J\overline{V}$ drückt der Hauptsache nach, wenn auch nicht genau, den Unterschied zwischen freier und Gesamtenergie aus. Wäre er stets 1, so wäre die Energie allein maßgebend $\left(e^{-\frac{Q_0}{kT}}\right)$, das Berthelotsche Prinzip wäre gültig. $RT \lg J \cdot \overline{V}$ ist im wesentlichen $TS = U - F$. Siehe auch W. Schottky, Ann. d. Phys. **62**, 113, 1920.

2) K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. phys. Chem. **95**, 139, 1920.

3) Im Folgenden ist unter Energieinhalt, Verdampfungswärme usw. stets der Wert dieser Größen für $T = 0$ gemeint.

Der zweite Faktor ist $J\overline{V}$. Davon interessiert uns J jetzt nicht, da es in beiden Phasen in gleicher Weise auftritt (wenn kein Wechsel in der Zahl der Freiheitsgrade statthat). So ist für diesen Faktor $\overline{V}$, das mittlere Volum, maßgebend. Wenn also zwei Phasen gemäß der Bedingung

$$\overline{V}_{1N} e^{-\frac{Q_{01}}{kT}} = \overline{V}_{2N} e^{-\frac{Q_{02}}{kT}} \qquad (3)$$

im Gleichgewicht sind, so ist dies nur dadurch möglich, daß die eine Phase, die durch ihr größeres Volumen bevorzugt ist (Gasphase gegen feste), andererseits durch höheren Energieinhalt benachteiligt ist (positive Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt $\lambda = Q_{02} - Q_{01}$).

Der Einfluß des größeren Volumens in obiger Gleichung wird kompensiert durch den zweiten Faktor.

Hierbei ist zu unterscheiden: Wenn das Volumen für die eine Phase unabhängig variabel ist (Gasphase), so kann es sich so einstellen, daß der bei steigender Temperatur sich ändernde (im Gasfall abnehmende) Einfluß des zweiten Faktors kompensiert wird. Das gibt natürlich die Dampfdruckkurve[1]). Da bei hohen Temperaturen das Gas durch seinen großen Energieinhalt weniger benachteiligt wird als bei tiefen, braucht es kein so großes Volum mehr zur Kompensation, d. h. seine Dichte steigt.

Aus Obigem folgt übrigens (was ja physikalisch, wenn man nach der Natur des Energieinhalts fragt, evident ist), daß die Verdampfungswärme stets positiv sein muß, da ein fester Körper gegen ein Gas stets das kleinere Volumen hat und daher zur Kompensation den kleineren Energieinhalt haben muß, wenn stabiles Gleichgewicht möglich sein soll.

Im anderen Fall, daß $\overline{V}$ praktisch nicht willkürlich verändert werden kann, gibt es nur eine Temperatur, die der Gleichung genügt. Hierher gehört die Polymorphie.

C. Polymorphie.

Hier haben wir mehrere kristallisierte Phasen, die (bei konstantem Druck) jede in einem bestimmten Temperaturgebiete stabil sind.

Bei bestimmten Temperaturen geht die eine Form in die andere über.

Wir betrachten zuerst die Form, deren Energieinhalt am kleinsten ist. Bei tiefen Temperaturen (wir wollen annehmen, daß sie immerhin so hoch sind, daß wir klassisch rechnen können) ist sie stets stabil, weil der Faktor

$$e^{-\frac{Q_0}{kT}}$$

alles beherrscht, wenn nur die Temperatur tief genug gewählt ist. Ist nun zugleich die Größe $\overline{V}_N$ für diese Form größer als bei den anderen Formen, so bleibt bei allen Temperaturen

$$\overline{V}_N e^{-\frac{Q_0}{kT}}$$

für diese Form am größten, d. h. sie ist die einzig stabile, wir haben Monotropie. Im anderen Fall kommt mit steigender Temperatur ein Moment, wo der abnehmende Einfluß der e-Potenz nicht mehr den Einfluß des größeren Schwingungsvolumens der anderen Form zurückdrängen kann. Bei der durch die Gleichung

$$V_{1N} e^{-\frac{Q_{01}}{kT}} = V_{2N} e^{-\frac{Q_{02}}{kT}};\ \overline{V}_{1N} < \overline{V}_{2N};\ Q_{01} < Q_{02}$$

bestimmten Temperatur herrscht Gleichgewicht (Umwandlungstemperatur), bei noch höheren Temperaturen überwiegt der Einfluß des größeren $\overline{V}_2$-Wertes, die Form II ist stabil. Natürlich ist es ein leichtes, das, was wir hier statistisch sagen, auch thermodynamisch auszudrücken und so die Parallelität beider Darstellungen zu verfolgen.

Wir haben nun noch die Größen V_N zu besprechen. Nach der seinerzeitigen Rechnung (l. c. S. 187) ist

$$\overline{V}_N = \frac{1}{N} \sqrt{\frac{2\pi k T^3}{m}} \frac{1}{(2\pi\tilde{\nu})^3}. \qquad (4)$$

d. h. abgesehen von Größen, die in allen Formen gemeinsam sind, proportional $\frac{1}{\tilde{\nu}^3}$, wo $\tilde{\nu}$ das geometrische Mittel aller $3N$ im Kristall vorhandenen Schwingungszahlen ist. Die Abhängigkeit ist klar, denn $\overline{V}$ ist das wirkliche mittlere Schwingungsvolumen und dieses geht mit der 3. Potenz der Amplitude, bei gleicher Energie ist die letztere aber umgekehrt proportional der Schwingungszahl (der Wurzel aus der Direktionskraft). Die Bedingung für die Möglichkeit verschiedener stabiler Formen ist also die, daß die Form kleinsten Energieinhalts (größter Gitterenergie) nicht das größte Schwingungsvolumen, d. h. die kleinste mittlere Schwingungszahl hat. Im allgemeinen wird natürlich Schwingungszahl und Gitterenergie parallel gehen, also Enantiotropie möglich sein.

Das allgemeine Problem der Polymorphie geht darauf hinaus, zu allen möglichen Anordnungen gegebener Ionen die Gitterenergie und mittlere Schwingungszahl zu finden. Die Stabilitätsbereiche der Anordnung gibt dann unsere (oder die entsprechende damit identische thermodynamische) Formel.

Zum Schluß sei nochmals darauf hingewiesen, daß hier bei den kondensierten Phasen (unter

1) Im ersten Aufsatz wäre zu diesem Punkt als erste Arbeit, die die Dampfdruckformel eines festen Körpers ableitet, S. 187, Anm. 2., G. Mie, Ann. d. Phys. 11, 657, 1903 hervorzuheben gewesen.

konstantem Druck, praktisch aber allgemein) deshalb ein fester Umwandlungspunkt existiert, weil sich das Volumen nicht einregulieren kann.

D. Die Stabilität von Verbindungen bei hohen Temperaturen.

Wir wollen uns hier auf gasförmige Verbindungen beschränken. Dann lautet ein bekannter Satz der Thermodynamik, daß endotherme Verbindungen, d. h. solche mit großem Energieinhalt, bei hoher Temperatur stabiler werden.

Die Frage ist nun, in wie großer Menge sie auftreten können, ob etwa in größerer als exothermer.

Zum Zwecke der Beantwortung dieser Frage wollen wir uns auf Temperaturen beschränken, wo ein weiterer Zerfall der betrachteten Verbindungen in Atome noch nicht merkbar eintritt.

Es handle sich um eine Umsetzung, deren chemisches Symbol sei:

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \ldots \rightarrow a_1' A_1' + a_2' A_2' \ldots$$

Für diese Fragestellung (in gasförmigen homogenen Systemen) eignet sich die im früheren Bericht benutzte und hier unter A zuerst erwähnte Formulierung (I) besser, die besagt, daß sich die Teilchenzahlen wie die Phasenvolumina verhalten, beziehungsweise bei Umsetzungen wie die obigen, daß sich die Produkte der Teilchenzahlen der Reaktionsteilnehmer, die auf der linken Gleichungsseite stehen, sich zu dem Produkte der Teilchenzahlen für die andere Seite verhalten wie die entsprechenden Produkte der Phasenvolumina.

Also

$$\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \ldots}{n_1' \cdot n_2' \cdot n_3' \ldots} = \frac{\overline{V}_1 J_1 e^{-\frac{Q_{a_1}}{kT}} \overline{V}_2 J_2 e^{-\frac{Q_{a_2}}{kT}} \ldots}{\overline{V}_1' J_1' e^{-\frac{Q_{a_1}'}{kT}} \overline{V}_2' J_2' e^{-\frac{Q_{a_2}'}{kT}} \ldots} \qquad (5)$$

Über die Berechnung der $\overline{V}$ und J werden wir später sprechen.

Würden die $\overline{V} J$ allein dastehen, so würde sich ein bestimmtes Gleichgewicht einstellen; durch das Vorhandensein der Faktoren

$$e^{-\frac{Q_a}{kT}}$$

werden nun die Verbindungen mit großem Energieinhalt Q, die sich aus den anderen unter Energieaufnahme bilden, also endotherm sind, stärker in ihrer Teilchenzahl herabgedrückt, als die anderen, sie werden gegenüber den exothermen stärker benachteiligt, weil ihr Phasenvolumen mehr verkleinert wird. Bei steigender Temperatur sinkt der Einfluß der Faktoren

$$e^{-\frac{Q}{kT}},$$

d. h. die Benachteiligung der endothermen Verbindungen wird aufgehoben.

Ist die Temperatur so hoch gestiegen, daß die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt $\lambda_0 = \Sigma Q_0 - \Sigma Q_0'$ klein ist gegen kT, so gilt (beim Ausschluß weiterer Zersetzung)

$$\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \ldots}{n_1' \cdot n_2' \cdot n_3' \ldots} = \frac{\overline{V}_1 J_1 \cdot \overline{V}_2 J_2 \ldots}{\overline{V}_1' J_1' \cdot \overline{V}_2' J_2' \ldots} \qquad (6)$$

Wie groß die Menge der endothermen Verbindungen im Gleichgewicht geworden ist, hängt von den $\overline{V} J$ ab, zu deren Abschätzung wir jetzt übergehen. Thermodynamisch kommt das auf eine Abschätzung von chemischen Konstanten hinaus[1]).

Für ein einatomiges Gas wird (l. c. S. 187)

$$\overline{V} = V \qquad J = (2\pi m k T)^{3/2}, \qquad (7)$$

wo V das gewöhnliche Volumen, m das Gewicht eines Moleküls ist.

In einem zweiatomigen Gas kommt für den Schwerpunkt des Moleküls die gleiche Größe vor, es ist aber noch $\overline{V}$ mit dem Volumen zu multiplizieren[2]), daß das eine Atom um das andere beschreiben kann, das ist

$$4\pi r_0^2 \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{1}{\nu}, \qquad (8)$$

wobei der zweite Faktor die Amplitude der Schwingung, der erste die Kugeloberfläche bedeutet, die bei der Rotation beschrieben wird.

Den zweiten Faktor, die Amplitude, können wir in bequemerer Form mit $\beta = \frac{h}{k} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$ und dem Molekulargewicht M schreiben

$$\frac{2{,}5 \cdot 10^{-6}}{\beta \nu} \sqrt{\frac{T}{300}} \frac{1}{M}. \qquad (9)$$

Das wird bei den normalen Werten von $\beta\nu$ (einige Hundert), T und M etwa 10^{-9}.

Außerdem kommt zu J pro Freiheitsgrad der Faktor

$$\sqrt{2\pi m' k T},$$

wo m' von der Größenordnung von m ist[3]).

1) Siehe z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. Aufl., S. 738. Stuttgart 1921.

1) Genaue Rechnung bei O. Stern, Ann. d. Phys. 51, 237, 1916.

2) Zu multiplizieren, weil in jeder Lage des Schwerpunktes noch alle Orientierungen und Schwingungsphasen möglich sind.

3) Bei Eigenschwingungen, bei welchen die Koordinaten nicht mehr natürliche Koordinaten eines einzelnen Teilchen sind, ist die Trennung des Phasenvolums einer Eigenschwingung in einen potentiellen Teil $\overline{V}$ und einen kinetischen J nicht eindeutig. Daher sind dort im allgemeinen die m, die aus dem Produkt VJ herausfallen, nur ebenso der Größenordnung nach festgelegt, wie wir die Amplitude zu $\sim 10^{-9}$ festgelegt haben.

So können wir ganz roh sagen, daß für ein $\frac{s}{3}$-atomiges Molekül (s Freiheitsgrade) das Phasenvolum folgende Größenordnung hat

$$V \cdot J \sim V \cdot (10^{-9})^{s-3} (2\pi m k T)^{\frac{s}{2}}, \quad (10)$$

wenn kein Freiheitsgrad „eingefroren" ist. Bei einem solchen Freiheitsgrad (der also durch die Quantentheorie ausgeschaltet ist), tritt an Stelle von

$$\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{1}{\nu} \cdot \sqrt{2\pi m k T} = \frac{kT}{\nu} = \frac{kT}{h\nu} \cdot h$$

die Größe h, das ergibt für die praktisch auftretenden Werte von ν und T nur eine kleine Verminderung. Bei Rotation an Stelle von Schwingung ist das Phasenvolumen etwas größer.

Aus dem oben Gesagten folgt, daß der Größenordnung nach Moleküle aus gleichviel Atomen (die im Gewicht nicht zu sehr voneinander abweichen), ein ähnliches Phasenvolumen (d. h. ähnliche chemische Konstante) haben. Dabei ist vorausgesetzt, daß beide keine oder gleich viel „eingefrorene" Freiheitsgrade haben.

Unter diesen Voraussetzungen sind daher Isomere bei hohen Temperaturen in Mengen von derselben Größenordnung im Gleichgewicht vorhanden.

Entsprechendes gilt allgemein, wenn überhaupt auf beiden Seiten der Gleichung gleichviel Moleküle stehen, denn nach obigem kommt es für die Produkte der Phasenvolumina nur auf die Summe t aller Translations- und die Summe $s-t$ aller Nichttranslationsfreiheitsgrade an, diese Produkte sind

$$V^{\frac{t}{3}} (10^{-9})^{s-t} (2\pi m k T)^{\frac{s}{2}} \quad (11)$$

und diese Zahlen t und s sind für die beiden Seiten der Gleichung gleich, wenn die Molekülzahlen gleich sind (immer die Bedingung über „Eingefrorensein" vorausgesetzt). Das gibt den Satz:

Bei hohen Temperaturen ist die Gleichgewichtskonstante von Reaktionen, bei denen auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleichviel Moleküle stehen, von der Größenordnung 1.

Gehen wir zu Reaktionen über, wo das nicht mehr gilt, so ist es zweckmäßig, an Stelle der Molekülzahlen Größen x einzuführen, die die Gasdichten in Vielfachen der Dichte bei 0^0 C und 1 Atm. angeben, d. h.

$$x = \frac{n}{L'},$$

wo $L' = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ die Loschmidtsche Zahl pro cm^3 für ein Gas von 0^0 und 1 Atm. ist.

Vereinigen sich nun zwei Moleküle 1 und 2 mit $\frac{s_1}{3}$ und $\frac{s_2}{3}$-Atomen zu einem Molekül 3 mit $s_1 + s_2$-Freiheitsgraden, so lautet die Gleichung

$$\frac{x_1 \cdot x_2}{x_3} = \frac{1}{L'} \cdot (10^{-9})^{s_1 - s} \cdot (2\pi m_1 k T)^{\frac{s_1}{2}} \cdot$$
$$\cdot \frac{1}{L'} \cdot (10^{-9})^{s_2 - s} (2\pi m_2 k T)^{\frac{s_2}{2}} :$$
$$: \frac{1}{L'} (10^{-9})^{s_1 + s_2 - s} (2\pi m k T)^{\frac{s_1 + s_2}{2}}.$$

D. h.: Die Größe J ist durch die Vereinigung nicht betroffen, weil es für die kinetische Energie infolge der Äquipartition gleichgültig ist, ob der betreffende Freiheitsgrad aus Translation oder Schwingung besteht.

Dagegen ist an Stelle des Volumens V, das 6 Freiheitsgraden zur Verfügung stand, durch die Bindung für 3 von ihnen $(10^{-9})^3$ getreten. (3 weitere Freiheitsgrade haben das Volumen V bewahrt.) Das zusammengesetzte Molekül ist also benachteiligt, und zwar, wenn man die Gleichgewichtskonstante auf Molekülzahlen beziehen würde, um den Faktor $\sim 10^{-27}$, wenn man sie auf unsere x oder Atmosphären bezieht, um den Faktor $L' \cdot 10^{-27} \sim 3 \cdot 10^{-8}$. D. h.:

Bei Vereinigung von zwei Molekülen ist bei hohen Temperaturen die Gleichgewichtskonstante $\sim 3 \cdot 10^7$.

Damit ist die anfangs gestellte Frage beantwortet.

Wir wollen noch unsere Resultate mit der Nernstschen thermodynamischen Formulierung vergleichen.

Die ersten beiden Sätze bedeuten, daß man in der Gleichgewichtsformel

$$\log x = -\frac{\lambda_0}{RT} + \Sigma (c_p \log T + C)$$

für $c_p \log T + C$, bei allen Gasen (soweit die Molekulargewichte nicht zu stark verschieden sind) für Gleichgewichtsrechnungen den gleichen Wert setzen darf.

Für diesen Wert bekommen wir aus unserem dritten Satz die Zahl $\log 3 \cdot 10^7 = 7{,}5$, während nach Nernst annähernd

$$1{,}75 \lg 300 + 3 \sim 7{,}4$$

folgt.

Wir haben damit die Tatsache plausibel gemacht, daß die „konventionelle chemische Konstante" von Nernst meist ~ 3 ist.

Die gleiche Überlegung, wie wir sie für Vereinigung zweier Moleküle zu einem angestellt haben, gilt auch für Kondensation zum festen Körper (an Stelle von V kann sich der Schwerpunkt des kondensierten Moleküls nur im Schwingungsraum $\sim 10^{-27}$ cm^3 bewegen). Man sieht, warum die Nernstsche Näherungsgleichung gerade bei normalen Temperaturen oft gut

stimmt[1]) und nicht nur bei tiefen, auf die Nernst sie ursprünglich beschränken wollte, weil gerade bei normalen Temperaturen die Amplitude von der Größenordnung 10^{-9} ist.

Um es nochmals hervorzuheben, kommt die Größenordnung 7,5 des Ausdrucks $1{,}75 \lg T + C$ folgendermaßen zustande: 1. 1 Atmosphäre Druck entspricht bei normaler Temperatur ein Gas, dessen Dichte $\sim \frac{1}{1000}$ von der des Kondensats ist. 2. Die Amplitude der Wärmeschwingung im Kondensat ist bei normaler Temperatur $\sim \frac{1}{30}$ des Molekularabstands, daher das „Schwingungsvolum“ $\sim \frac{1}{30000}$ des Volumens des Kondensats. Zusammen ergibt das $3 \cdot 10^{-8}$, mit dem negativen Logarithmus (Änderung der freien Energie) 7,5[2]).

Zusammenfassung.

Es werden die statistischen Überlegungen auf chemische Gleichgewichte angewandt.

Die Möglichkeit, daß zwei Phasen eines Stoffes nebeneinander bestehen können, beruht darauf, daß das größere Volum der einen Phase durch einen größeren Energieinhalt kompensiert wird.

Auf den Fall der Polymorphie angewandt, ergibt das als Bedingung für mehrere stabile Formen, daß die Form größter Gitterenergie nicht die kleinste Schwingungszahl hat. Oberhalb eines Umwandlungspunktes überwiegt der Einfluß größeren Volums, unterhalb der der höheren Gitterenergie.

Bei gasförmigen Verbindungen werden bei tiefen Temperaturen die endothermen durch ihren hohen Energiegehalt benachteiligt. Bei hohen Temperaturen ist die Menge hauptsächlich durch die Zahl der Freiheitsgrade bestimmt. Es wird der Grund für die gute Übereinstimmung der Nernstschen Näherungsformel mit der Erfahrung angegeben, hierbei läßt sich plausibel machen, daß die „konventionelle chemische Konstante“ stets ~ 3 ist.

1) Die der chemischen Konstanten 3 entsprechende Entropiekonstante S_0 zählt also die Entropie $-R \log p + c_p \log T + S_0$ nicht vom Kondensat beim absoluten Nullpunkt ab.

2) Die Frage der Symmetrie, bzw. Unterscheidung der Richtungen, die mit dem Nernstschen Theorem zusammenhängt (O. Stern, Ann. d. Phys. **44**, 497, 1914; W. Schottky, diese Zeitschr. **22**, 1, 1921; P. Ehrenfest u. V. Trakal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921) haben wir nicht berücksichtigt.

(Eingegangen 4. Dezember 1921.)

Über die Gravitationsverschiebung der Fraunhoferschen Linien.

(Bemerkungen zu einer gleichnamigen Arbeit von L. Grebe[1]), Bonn.)

Von L. C. Glaser.

Die Mitteilungen von L. Grebe über seine in Gemeinschaft mit Bachem ausgeführten Messungen vor dem Deutschen Naturforschertag in Nauheim hätten zu einer Aussprache mit dem Verfasser dieser Zuschrift geführt, wenn derselbe nicht durch einen Unglücksfall in letzter Stunde persönlich am Erscheinen verhindert worden wäre.

Die inzwischen erschienenen Mitteilungen von Grebe[1]), die mir erst verspätet vorlagen, veranlassen zu folgenden Bemerkungen.

1. Grebe behauptet, daß „im irdischen Vergleichsspektrum mehr benachbarte Linien sich gegenseitig stören können, ohne daß im Absorptionsspektrum diese Störung die gleiche zu sein braucht“. Hierzu ist zu bemerken, daß schon St. John mit Miß Ware dies untersucht hat. Ein solcher Störungseffekt kommt nur bei zu geringer linearer Dispersion vor und kann bei sorgfältigen Messungen ausgeschaltet werden.

2. Die Anordnung von Grebe und Bachem zur Erhaltung des Sonnenbildes muß im Gegensatz zu den Hilfsmitteln der anderen Beobachter (Schwarzschild[2]), St. John[3]), Evershed und Royds[4]), Evershed und Pocock, Evershed und Narayana Ayyar) wegen der außerordentlichen Kleinheit des Sonnenbildes als unzureichend bezeichnet werden.

3. Die Güte und Aufstellung des Gitters ist ausschlaggebend. Schwarzschild hat nach gemeinsamen Versuchen[5]) mit dem Verfasser dieser Bemerkungen zuerst 1913 solche Versuche auch mit einem guten Konkavgitter gemacht, ist nach deren Ergebnissen und dem Eintreffen eines vorzüglichen Andersonschen Plan-

1) L. Grebe, „Über die Gravitationsverschiebung der Fraunhoferschen Linien“, diese Zeitschr. **21**, 662—666, 1920.

2) K. Schwarzschild, „Über die Verschiebungen der Banden bei 3883 Å im Sonnenspektrum“, Sitzungsberichte der Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **47**, 1201—1213, 1914.

3) St. John, „A Search for an Einstein Relativity Gravitational Effect in the Sun“, Proc. National Academy of Sciences **3**, 450—452, Juli 1917.

4) J. Evershed, „A new Interpretation of the General Displacement of the lines of the solar spectrum towards the reel“, Kodaikanal Observatory Bulletin Nr. 36; J. Evershed, „The Displacement of Cyanogen Bands in the Solar Spectrum“, The Observatory **41**, Nr. 531, 371 bis 375; J. Evershed, „Displacement of the Lines in the Solar Spectrum and Einsteins prediction“, The Observatory **43**, 551, 1920; J. Evershed u. T. Royds, „On the displacement of the spectrum lines at the Sun's limb, Kodaikanal Observatory Bulletin Nr. 39.

5) Vierteljahrsschrift der Astr. Ges.

gitters aber von dieser Anordnung abgekommen. Ein Konkavgitter in Paschenscher Anordnung, wie Grebe und Bachem es anscheinend benutzten, dürfte nach Erfahrungen sorgfältiger Beobachter für Beobachtungen, wo eine genaue punktförmige Abbildung der Lichtquelle erforderlich ist, vor allem aber für astrophysikalische Beobachtungen nicht anwendbar sein.

3a. Der Einfluß der Temperatur auf eine Gitteranordnung spielt bei Messungen dieser Art eine große Rolle. Während Grebe[1]) der Ansicht ist, daß Temperaturdifferenzen von 1° für genaue Untersuchungen unwirksam sein sollen, finden erfahrene Beobachter das Gegenteil. Birge[2]) hatte übrigens bereits diese Ansicht Grebes richtiggestellt. Alle anderen Beobachter des vermeintlichen Einsteineffektes kennen diese Schwierigkeiten und der Grund für die Konstanz der St. Johnschen Messungen ist die gute Temperaturkonstanz seiner Messungen, denen daher besonderes Gewicht beizulegen ist.

4. Die Erzeugung des Vergleichsspektrums vor und nach der Beobachtung des Sonnenspektrums ist zu beanstanden.

St. John und Evershed haben ihre Untersuchungen bei gleichzeitiger Photographie des irdischen Spektrums und des Sonnenspektrums vorgenommen. Schwarzschild hatte ähnlich wie Grebe und Bachem gearbeitet, doch fehlten bei diesen Messungen die Einflüsse der durch mangelhafte Aufstellung des Konkavgitters begründeten Störungen. Schwarzschild[3]) hat bei seiner Arbeit besonderen Wert auf die Ausschaltung des Astigmatismus gelegt.

5. Der Kohlebogen als Vergleichsspektrum, den übrigens Schwarzschild seinerzeit auf meinen Vorschlag gewählt hat, ist nach neueren Untersuchungen ein nicht in jeder Beziehung einwandfreies Mittel zur Erzeugung des Vergleichsspektrums. Widersprechende Messungen Perots[4]) liegen vor, weil Grebe und Bachems Anordnung nicht stigmatisch war.

6. Auch von anderen Beobachtern — namentlich St. John, ebenfalls Schwarzschild und Evershed und seinen Mitarbeitern ist eine sorgfältige Auswahl der zur Untersuchung verwendeten Linien vorgenommen worden. Dieser Grundsatz von Grebe und Bachem ist daher nichts Neues.

7. Die Beurteilung der Schwarzschildschen Arbeit ist falsch und läßt die sorgfältige Arbeit in ungünstigem Licht erscheinen[1]).

8. St. John[2]) wendet sich bereits gleichfalls gegen die Bemängelung seiner Arbeit durch Grebe und Bachem. Duffield[3]) urteilt ähnlich, ebenso auch E. Wiechert[4]), P. Lenard[5]) und G. E. Hale.

9. Die Messungen von Evershed und Royds sind nicht mit geringer Dispersion gemacht.

10. Grebe und Bachem ziehen ihre alte Ansicht wegen verschiedener Belichtungszeit zurück, geben dadurch jedoch selbst zu, daß die Belichtungszeit eine Störung herbeiführt, ein Umstand, der wesentlich bei Bewertung ihrer Arbeit ins Gewicht fällt.

11. Die Berücksichtigungen der St. Johnschen Werte des Randeffektes (Halm-Effekt) sind unstatthaft.

12. Vorstehende Bemerkungen, auf die ausführlich in einer demnächst erscheinenden Arbeit des Verfassers in Starks Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik zurückzukommen sein wird, werden zeigen, daß die abweichenden Ergebnisse Grebes und Bachems auf unzulängliche Versuchshilfsmittel und unzureichende Ausführung der Versuche zurückzuführen sind. Überdies genügen andere physikalische Gründe zur Erklärung der in geringem Maße vorhandenen Rotverschiebung der Fraunhoferschen Linien und machen daher die Erklärung durch die Einsteinsche Relativitätstheorie entbehrlich. Ihr Nichtvorhandensein in den von Einstein errechneten Beträgen ist für die auch in anderer Beziehung haltlos[6]) gewordene Relativitätstheorie vernichtend, da nach Einsteins eigenen Worten die allgemeine Relativitätstheorie bei Nichtvorhandensein der

1) L. Grebe, Zeitschr. f. wiss. Photographie **13**, 264, 1914.

2) Raymond T. Birge, Notes on the use of the concave grating. Astrophysical Journ. **43**, 81—85, 1916.

3) K. Schwarzschild l. c.

4) A. Perot, „Sur la variation avec la pression de la longueur d'onde des raies des bandes du cyanogene, C. R. **170**, Nr. 17, 988—990, 1920. Die Angaben von Perot sind in letzter Zeit mit Vorsicht aufzunehmen, vgl. Annual Report Mr. Wilson Observatory für 1919. Carnegie Yearbook Nr. 18, 235—236, 1919.

1) Eine unrichtige Wiedergabe der Ergebnisse der Arbeit K. Schwarzschilds hat A. Einstein in seiner „gemeinverständlichen" Schrift über die Relativitätstheorie veröffentlicht; wer sich sachlich über diese Arbeit unterrichten will, vergleiche L. C. Glaser, „Versuche zur Bestätigung der Relativitätstheorie", Glasers Annalen **87**, 29ff., 1920 sowie den demnächst erscheinenden Bericht in „Starks Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik".

2) Ch. E. St. John, „Displacement of Solar lines and the Einstein Effect". The Observatory **43**, Nr. 551, 1920.

3) W. G. Duffield, „The Displacement of Spectrum Lines and the Equivalence Hypothesis". Monthly Notices of the Roy. Astr. Sci. **53**, Nr. 3, 262—272, 1920

4) E. Wiechert, „Die Gravitation als elektrodynamische Erscheinung", Nachrichten der Ges. der Wiss., Göttingen, Math.-phys. Klasse 1—8, 1920. Ann. d. Phys. IV. Folge, **63**, 301—381, 1920.

5) P. Lenard, „Äther, Relativitätsprinzip, Gravitation". S. Hirzel, Leipzig, 3. Aufl., 43—44 1920.

6) s. a. Großmann.

Rotverschiebung unhaltbar ist. Bei sorgfältiger Prüfung wird man sich daher kaum dem Sommerfeldschen[1]) Urteil anschließen können, daß die Arbeiten von Grebe und Bachem, insonderheit die von Grebe[2]) vorgetragene Statistik der Verschiebung Fraunhoferscher Linien eine „Überraschung" sind.

1) A. Sommerfeld, Süddeutsche Monatshefte.

Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. September 1921.)

Über die Gravitationsverschiebung der Fraunhoferschen Linien.

(Bemerkung zur vorstehenden Notiz des Herrn Dr.-Ing. L. C. Glaser.)

Von L. Grebe.

Die Redaktion der Physikalischen Zeitschrift hat mir in dankenswerter Weise die vorstehenden Bemerkungen des Herrn Dr.-Ing. Glaser in der Korrektur zugänglich gemacht, um mir die Möglichkeit einer sofortigen Erwiderung zu geben.

Da Herr Dr.-Ing. Glaser in einer ausführlicheren Publikation eine Begründung seiner Ansichten in Aussicht stellt, kann ich mich zunächst einer gleichen Kürze bedienen und auf die Feststellung beschränken, daß ich seine 12 Thesen für unrichtig halte.

Eine eingehendere Besprechung seiner Einwände behalte ich mir bis nach dem Erscheinen seiner angekündigten Arbeit vor; ohne die in Aussicht gestellte Begründung scheinen mir die Unterlagen für eine fruchtbringende Diskussion nicht gegeben zu sein.

Bonn, im Januar 1922.

(Eingegangen am 5. Januar 1922.)

Ein neues Verfahren zur punktweisen Aufnahme von Wechselstromkurven.

Von Wilhelm Geyger.

Bei den bekannten Verfahren zur punktweisen Aufnahme von Wechselstromkurven verwendet man eine synchron rotierende Kontaktvorrichtung, deren Phasenstellung zum untersuchten Wechselstrom beliebig verändert werden kann. Es wird dann bei verschiedenen Winkelwerten der Kontaktvorrichtung der synchron unterbrochene Wechselstrom einem Gleichstrom Meßinstrument zugeführt, welches die einzelnen Augenblickswerte anzeigt. Trägt man die Winkelwerte als Abszissen, die zugehörigen Ausschläge des Meßinstrumentes als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhält man ein Bild des zeitlichen Verlaufs des Wechselstromes während einer Periode.

Im folgenden soll ein Verfahren beschrieben werden, welches sich durch seine Einfachheit und Genauigkeit auszeichnet und welches frei ist von den prinzipiellen Nachteilen, welche die Verwendung rotierender Kontaktvorrichtungen mit sich bringt. Es beruht auf dem Prinzip, daß der schwingende Lichtstrahl eines Oszillographen durch den Schlitz einer synchron rotierenden stroboskopischen Scheibe beobachtet

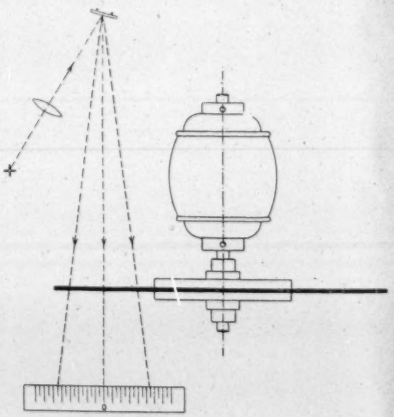


Fig. 1.

wird. Die Scheibe ist auf der Welle eines Synchronmotors befestigt, welcher von derselben Stromquelle gespeist wird wie der Oszillograph. Die Scheibe kann relativ zur Motorachse gedreht und in einer Reihe in gleich großen Winkelabständen voneinander gelegenen Stellungen fixiert werden. Als Oszillograph kann jeder beliebige Oszillograph verwendet werden, welcher so beschaffen ist, daß er die Kurven einwandfrei wiedergibt.

Die Meßanordnung zeigt Fig. 1. Der vom Oszillographenspiegel reflektierte Lichtstrahl der Lichtquelle wird durch den Schlitz der stroboskopischen Scheibe auf eine zweiteilige Skala projiziert, so daß der Lichtstrahl in seiner Nullstellung auf den Nullpunkt der Skala fällt. Wird dann der Oszillographenspiegel von einem Strom abgelenkt, so läßt sich die Ablenkung

1) A. Sommerfeld, Die Relativitätstheorie in dem Sonderheft Fortschritte der Physik und Chemie. Süddeutsche Monatshefte 18. Jahrg., 2. Heft, S. 1920.
2) L. Grebe, s. oben.

in Längeneinheiten an der Skala unmittelbar ablesen. Wird der Oszillograph mit einem Wechselstrom beschickt und bleibt die Scheibe unbewegt, so daß der durch den Schlitz fallende Lichtstrahl auf die Skala fällt, so erblickt man eine Lichtlinie, deren Länge der doppelten Amplitude des Wechselstromes entspricht. Dreht sich aber die Scheibe synchron mit diesem Strom, so fällt der Lichtstrahl auf eine Stelle der Skala, welche einem Augenblickswert des Wechselstromes entspricht. Durch Verändern der räumlichen Winkelstellung der stroboskopischen Scheibe kann man nun jeden gewünschten Augenblickswert herausgreifen, so daß man auf diese Weise den zu jeder Winkelstellung gehörigen Augenblickswert auf der Skala ablesen kann. Die Zahl der Belichtungen muß

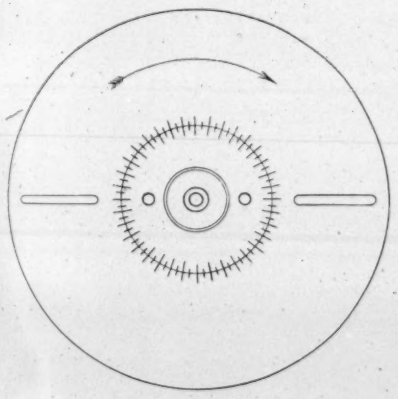


Fig. 2.

gleich der Periodenzahl des zu untersuchenden Wechselstromes sein, was dadurch erreicht wird, daß man das Produkt aus Tourenzahl und Schlitzzahl gleich der Periodenzahl macht. Der Lichtfleck auf der Skala soll möglichst klein und von genügender Helligkeit sein, damit genaue Ablesungen gemacht werden können, außerdem muß die Vorrichtung zur Winkelverstellung der Scheibe sehr genau gearbeitet sein, damit die Winkelangaben den wirklichen Verhältnissen entsprechen.

Bei der Versuchsanordnung des Verfassers wurde die stroboskopische Scheibe (Fig. 2) aus zwei runden Blechscheiben gebildet, von denen die eine fest auf der Motorachse befestigt war. Die andere Scheibe konnte gegenüber der festen Scheibe in ihrer Winkelstellung verändert und durch Klemmschrauben fixiert werden. Die Winkelstellungen wurden an einer angebrachten Kreisskala unmittelbar abgelesen. Die stroboskopische Scheibe saß auf der Welle eines vierpoligen Synchronmotors, welcher vom Frankfurter Wechselstromnetz gespeist wurde. Als Oszillograph wurde ein kleiner Spiegeloszillograph nach Prof. Wittmann verwendet, der die in Betracht kommenden Kurven einwandfrei wiedergab. Die zu untersuchenden Wechselströme wurden der Oszillographenschleife auf die übliche Weise zugeführt und es wurde die Entfernung zwischen Oszillographenspiegel und Skala so gewählt, daß die Ausschläge an der Skala den Ausschlägen des Oszillographen proportional waren. Als Lichtquelle wurde eine kleine Metallfadenlampe verwendet, derart, daß auf der Skala ein scharfes Bild des Glühfadens entworfen wurde.

Zur Ausführung einer Kurvenaufnahme wurde zunächst der in Nullstellung befindliche Lichtstrahl auf der Skala so eingestellt, daß er auf deren Nullpunkt fiel. Dann wurde die Oszillographenschleife mit dem zu untersuchenden Wechselstrom beschickt, so daß auf der Skala ein gut meßbarer Ausschlag entstand. Nun wurde die Scheibe in Bewegung gesetzt und derjenige Teilstrich der Skala abgelesen, auf welchen der Lichtstrahl fiel. Nach dieser Messung wurde der Synchronmotor angehalten, die Scheibe verstellt, der Motor wieder angelassen, eine neue Messung vorgenommen usw. Man erkennt, daß auf diese Weise eine punktweise Aufnahme der Wechselstromkurve möglich ist. Will man mehrere Wechselstromkurven in ihrer wahren Phasenlage zueinander gleichzeitig aufnehmen, so ermittelt man bei jeder Winkelstellung der Scheibe die zugehörigen Augenblickswerte für die einzelnen Kurven. Man macht dann bei jeder Winkeleinstellung der Scheibe soviel Messungen als Kurven vorhanden sind. Um den Maßstab der Kurven zu bestimmen, beschickt man den Oszillographen mit einem Gleichstrom von bekannter Größe und ermittelt den durch ihn hervorgerufenen Ausschlag.

Die Ergebnisse werden zunächst in eine Tabelle, darauf zeichnerisch in ein Koordinatensystem eingetragen und es kann hierzu entweder das rechtwinklige oder das Polarkoordinatensystem verwendet werden. Letzteres ist für manche Fälle vorteilhafter, weil man aus Polarkurven die in Betracht kommenden elektrischen Werte durch Planimetrieren auf einfache Weise ermitteln kann. Will man z. B. den Formfaktor bestimmen, so berechnet man aus den abgelesenen Ablenkungen den arithmetischen Mittelwert, während man aus der konstruierten Polarkurve den Effektivwert nach

dem Flemingschen Verfahren bestimmt. Das Verhältnis dieser beiden Werte ergibt den gesuchten Formfaktor der Kurve. Auch zur Ermittlung der Leistung und des Leistungsfaktors sowie zur Durchführung von Kurvenanalysen ist die Polarkurvenform besonders geeignet.

Ersetzt man den Synchronmotor durch einen Elektromotor, dessen Tourenzahl durch passend geschaltete Regulierwiderstände veränderlich ist, und wiederholt man den beschriebenen Versuch, so kann man durch entsprechendes Einstellen der Tourenzahl erreichen, daß der Lichtfleck auf der Skala langsam hin und her wandert, genau so, wie es den wahren Verhältnissen entspricht. Betrachtet man den Schirm einer in Betrieb befindlichen Braunschen Röhre oder auch das Glimmlichtbild einer wechselstromdurchflossenen Glimmlichtröhre durch den Schlitz der rotierenden stroboskopischen Scheibe, so kann man bei geeigneter Tourenzahl die Vorgänge an diesen Apparaten beobachten. Man erhält also auf diese Weise eine verlangsamte Kinematographie der Vorgänge, welche sich im Oszillographen abspielen. Durch geeignete Versuchsanordnung lassen sich die beschriebenen Versuche so ausführen, daß sie, z. B. bei Vorlesungen, einem größeren Zuhörerkreis vorgeführt werden können.

(Eingegangen 18. Oktober 1921.)

BESPRECHUNGEN.

W. Zimm, Über die Strömungsvorgänge im freien Luftstrahl. Heft 234 der Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. gr. 8°. 36 S. mit 31 Abb. Berlin, Verlag d. Vereins deutscher Ingenieure. 1921. M. 12.—.

Der Verf. hat den Vorgang der Auflösung eines freien Luftstrahles und die Energieübertragung auf seine Umgebung untersucht. Der Strahldurchmesser betrug beim Austritt aus der Düse 50 mm, seine Geschwindigkeit wurde in den Grenzen von 3 bis 12 m/sec verändert. In 14 Querschnitten bis zu einer Entfernung 3,5 m vom Düsenrand wurde die Geschwindigkeitsverteilung gemessen. Als Meßinstrument diente eine Hitzdrahtsonde, welche noch Geschwindigkeiten bis herab zu 0,1 m/sec bequem zu messen erlaubte. An den Ergebnissen ist auffällig, daß die Geschwindigkeit in der Strahlmitte sofort vom Austritt aus der Düse an stark abnimmt, was mit Beobachtungen des Ref. nicht übereinstimmt. Leider ist die Versuchsanordnung nicht so genau beschrieben, daß man daraus die vermutliche Ursache dieser ungewöhnlichen Erscheinung erkennen könnte. Der Hauptwert der Arbeit liegt in der außerordentlich weiten räumlichen Ausdehnung des untersuchten Strömungsfeldes, das z. B. die seitliche Zuströmung der Luft auf den Strahl hin noch deutlich erkennen läßt. Interessant ist auch die Darstellung des Vorganges der Energiezerstreuung, aus der der Übergang der Energie auf die benachbarten Luftschichten und die gleichzeitige Abnahme der Strömungsenergie ersichtlich ist. Man kann gegen manche Einzelheiten dieser Arbeit Bedenken sowohl versuchstechnischer als auch theoretischer Natur haben, trotzdem bleibt aber die Arbeit wertvoll, zumal da in der Literatur sonst so gut wie nichts über derartige praktisch nicht unwichtige Vorgänge zu finden ist. Sie bildet daher eine dankenswerte Bereicherung unserer Kenntnisse über Strömungsvorgänge. Betz.

Tagesereignisse.

Die **„Fondation George Montefiore", Lüttich** bringt alle drei Jahre einen Preis von 150 000 Francs zur Auszahlung für die beste Originalarbeit auf dem Gebiet der Elektrizität oder deren technischen Anwendungen. Die näheren Bedingungen über die Beteiligung an dem Preisausschreiben können von dem Herrn Sekretär des Archivs der „Fondation George Montefiore", L. Calmeau, L'hôtel de l'Association, rue Saint-Gilles 31, Liège (Belgien) erfahren werden.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Zürich Dr. Paul S. Epstein zum ord. Professor der theoretischen Physik am California Institute of Technology in Pasadena, der Direktor des Fix Nitrogen Research Laboratory in Washington D. C. Dr. B. C. Tolman zum ord. Professor der physikalischen Chemie am California Institute of Technology in Pasadena, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Alfred Stock zum ord. Professor für anorganische Chemie an derselben Hochschule, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Paul Ewald zum ord. Professor der theoretischen Physik ebendaselbst, Dr. R. H. A. Glimmer zum Professor für Chemie der St. Thomas Hospital Medical School der Universität London, Dr. J. M. Bell zum Leiter der Abteilung für Chemie an der Universität von Nord Carolina (an Stelle von Dr. F. P. Venable), der Ordinarius für Chemie am R. Istituto Tecnico in Salerno zum Leiter des R. Istituto Tecnico in Palermo, der Leiter der Zentralstelle für Erdbebenforschung Geh. Regierungsrat Professor Dr. Oscar Hecker in Jena zum ord. Honorarprofessor für Geophysik und Meteorologie an der Universität daselbst, der frühere Privatdozent in Zürich Dr. J. V. Dubsky zum ord. Professor für analytische Chemie an der Universtät Brünn, Professor Dr. Siegfried Hilpert in Berlin zum ord. Honorarprofessor für Chemie an der Technischen Hochschule Berlin, der planmäßige a. o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Wilhelm Böttger zum ord. Honorarprofessor für physikalische Chemie an derselben Hochschule.

Verliehen: Dem Privatdozenten für Mathematik an der Universität Marburg Dr. Adolf Fränkel die Dienstbezeichnung außerordentlicher Professor, dem Privatdozenten der Physik an der Universität Breslau Dr. Eberhard Buchwald die Dienstbezeichnung a. o. Professor.

Rücktritt vom Amt: Der a. o. Professor an der Universität Agram Dr. Andreas Mohorovičić von der Leitung der Landesanstalt für Meteorologie und Geodynamik (jetzt Geophysikalisches Institut) daselbst.

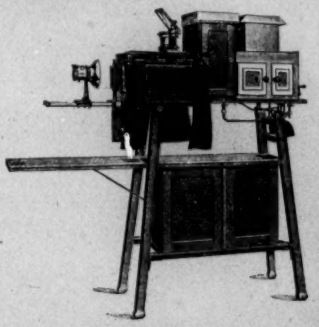
Gestorben: Der ord. Professor für Mathematik an der Universität Gießen Dr. Hermann Graßmann, der ord. Professor der Chemie an der Universität Frankfurt a. M Dr. Erich Ebler.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Erich Hücker in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

MAX KOHL A.G. Chemnitz

Volleingezahltes Kapital Mk. 1600000.

Physikalische Apparate
Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel
in gediegener Ausführung.



Kohls Megadiaskop. Projektions-Apparat für alle im Unterricht gebräuchlichen Projektionsarten, z. B. für durchfallendes Licht, für auffallendes Licht, für Mikroprojektion, Spektral-, Polarisations-Interferenzerscheinungen usw.

Weltausstellung Brüssel 1910: 4 Große Preise; Turin 1911: 2 Große Preise; Dresden 1911: Großer Preis.

Optische Anstalt
C. P. Goerz A.-G.
Abt. Scheinwerferbau
Leutzsch bei Leipzig

Projektionsapparate

Ablesefernrohre
mit
Autokollimation

Goerz-Bogenlampen
mit **erhöhter** Helligkeit für Projektion, Kinematographie, Mikroskopie, Reproduktions- und Aufnahme-Ateliers, Therapie usw.

Inhaltsverzeichnis:

(B. — Besprechungen.)

	Seite
Ahlborn, Fr., Turbulenz und Geschwindigkeitsverteilung in Flußläufen. (Berichtigung.)	128
Bader, H. G., Grundlagen der Flugtechnik, Entwerfen und Berechnen von Flugzeugen. (B.)	128
Born, M., Über die Temperaturabhängigkeit der Pyroelektrizität	125
Diffusion: Über die — in einem elektrischen Felde, v. S. Sano	107
Dingler, H., Die Rolle der Konvention in der Physik. (Berichtigung.)	128
Flugtechnik: Grundlagen der —, Entwerfen und Berechnen von Flugzeugen, v. H. G. Bader. (B.)	128
Flugzeuge: Grundlagen der Flugtechnik, Entwerfen und Berechnen von —, v. H. G. Bader. (B.)	128
Gans, R., Über den Abstand der Molekeln	108
Gerlach, W., Das $K\alpha$-Dublett, nebst einer Neubestimmung der Gitterkonstanten einiger Kristalle	114
Gitterkonstanten: Das $K\alpha$-Dublett, nebst einer Neubestimmung der — einiger Kristalle, v. W. Gerlach	114
Hamburg: Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das Physikalische Institut der Universität —	105
$K\alpha$-Dublett: Das —, nebst einer Neubestimmung der Gitterkonstante einiger Kristalle, v. W. Gerlach	114
Kapazitätsmessung: Anwendung der — durch Schwebungen zur Bestimmung kleiner Strahlungs- und Stromänderungen, v. F. Kock u. G. Schweikert	123
Kirchner, F., Bemerkung zu Gerlach, „Kristallgitteruntersuchungen mit Röntgenstrahlen"	114
Kock, E. u. G. Schweikert, Anwendung der Kapazitätsmessung durch Schwebungen zur Bestimmung kleiner Strahlungs- und Stromänderungen	123
Kopff, A., Über eine Möglichkeit die Prüfung des speziellen Relativitätsprinzips auf astronomischem Wege	120
Kristalle: Das $K\alpha$-Dublett, nebst einer Neubestimmung der Gitterkonstanten einiger —, v. W. Gerlach	114
Kristallgitteruntersuchungen: Bemerkung zu Gerlach, „— mit Röntgenstrahlen", v. F. Kirchner	114
Meißner, O., Seiches der Ostsee. Vorläufige Mitteilung	121
Molekeln: Über den Abstand der —, v. R. Gans	108
Photometrische Registrierungen: Übernahme von — durch das Physikalische Institut der Universität Hamburg	105
Physikalisches Institut der Universität Hamburg: Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das —	105
Pyroelektrizität: Über die Temperaturabhängigkeit der —, v. M. Born	125
Relativitätsprinzip: Über eine Möglichkeit der Prüfung des speziellen — auf astronomischem Wege, v. A. Kopff	120
Röntgenstrahlen: Bemerkung zu Gerlach, „Kristallgitteruntersuchungen mit Röntgenstrahlen", v. F. Kirchner	114
Sano, S., Über die Diffusion in einem elektrischen Felde	107
Schweikert, G. u. F. Kock, Anwendung der Kapazitätsmessung durch Schwebungen zur Bestimmung kleiner Strahlungs- und Stromänderungen	123
Seiches der Ostsee, v. O. Meißner. Vorläufige Mitteilung	121
Strahlungsänderungen: Anwendung der Kapazitätsmessung durch Schwebungen zur Bestimmung kleiner — und Stromänderungen, v. F. Kock u. G. Schweikert	123
Stromänderungen: Anwendung der Kapazitätsmessung durch Schwebungen zur Bestimmung kleiner Strahlungs- und —, v. F. Kock u. G. Schweikert	123
Temperaturabhängigkeit: Über die — der Pyroelektrizität, v. M. Born	125

Einbanddecken zur Physikalischen Zeitschrift 1921 sind vorrätig und können zum Preise von M. 20.— durch jede Buchhandlung oder vom Verlag S. Hirzel in Leipzig, Königstr. 2 bezogen werden.

Neuste Konstruktion!

Kugelepiskop. D.R.P. 360814.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.